

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

Departamento de Ingeniería Química



-
TESIS DOCTORAL

Desarrollo de una laca de cataforesis de nueva generación

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Jose I. Anaya Sanz

Directores:
Manuel Morcillo Linares
Fernando Mirada Coronel

Madrid, 2019

D. Manuel Morcillo Linares, Profesor de Investigación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) adscrito al Depto. De Ingeniería de Superficies, Corrosión y Durabilidad del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM). Responsable del Grupo de Investigación de Corrosión Atmosférica y Pinturas Anticorrosivos (CAPA)

D. Fernando Mirada Coronel, Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid,

CERTIFICAN: que el presente Trabajo de Investigación titulado “Desarrollo de una laca de cataforesis de nueva generación” constituye la memoria que presenta José Ignacio Anaya Sanz, y que ha sido realizada en los laboratorios de BASF Coatings S.A. bajo su dirección.

Para que conste a todos los efectos oportunos, se firma la presente en Madrid

a de de 2018.

Manuel Morcillo Linares

Fernando Mirada Coronel

Agradecimientos y un gran dolor.

Una vez finalizado el trabajo, es el momento de hacer un alto en el camino. Es importante tomarse el tiempo necesario para echar la vista atrás y a los lados.

Acomodado en mi silla, cojo aire y reflexiono sobre lo realizado y sobre las personas que con su intervención han propiciado, facilitado y ayudado a que este trabajo llegue a buen fin.

Estoy firmemente convencido de que ningún trabajo es mérito exclusivo de la persona que lo ha realizado. Y este no es una excepción. Todos son el resultado de esfuerzos anteriores y de la intervención de personas sin cuya participación y ayuda, no habría sido posible. Literalmente.

En palabras de Francisco de Quevedo: “El agradecimiento es la parte principal de un hombre de bien”.

Mis padres se encargaron de convertirme en un hombre de bien. Ahora pretendo hacer honor a sus enseñanzas, agradeciendo sincera y profundamente a aquellas personas que han intervenido directa o indirectamente en este trabajo. Este trabajo, también es, en cierta manera, suyo.

Quisiera expresar mi agradecimiento explícito a:

- A mis padres, Emilia y Raimundo. Siempre ahí. ¿Qué más se puede decir?
- Dr. Manuel Morcillo Linares, por ofrecerse a supervisar este trabajo y por la tutela del mismo.
- Dr. Francisco Ortega Gómez, Decano de la Facultad de CC Químicas. Fue la primera persona que me abrió los ojos a la realidad de la situación y, también, la que en todo momento se ha esforzado en ayudar a encontrar una salida.
- D. Carlos Manuel Negro Álvarez, Coordinador Programa de Doctorado de Ingeniería Química de la UCM por su apoyo y ayuda constante.
- D. Juan Bautista Raja Julve, gran amigo y excelente informático, que me ha sacado de las numerosas trampas que me ha puesto el ordenador y en las que, inevitablemente, he ido cayendo.

Finalmente, quiero dedicar este trabajo a mi mujer Resu y a mi hija Sandra. Han aguantado siempre sin titubear sus rigores.

¡A todos muchas gracias!

Un gran dolor. Mi gran dolor.

Para vosotros, papá y mamá:

El contrapunto a estos momentos de alegría lo pone mi sentimiento de dolor al no haber sido capaz de finalizar a tiempo este trabajo y podérselo ofrecer a vosotros, papá y mamá. Sé que os habría llenado de orgullo y satisfacción. Toda la vida os habéis esforzado para mí sin pedir nada a cambio. También sé, que la culminación de esta etapa era un anhelo íntimo vuestro, pero no he llegado a tiempo.

Primero tú, papá. Tu avanzada edad te hizo perder gran parte de tus facultades mentales y, a continuación, irte de este mundo como habías vivido: en paz y sin pedir nada. D.E.P.

A continuación, tú, mamá. Privada de tu compañero de vida de los últimos 75 años, te desconectaste de las ganas de vivir. Lo veía en tus ojos y tú lo confirmabas diciendo claramente que no deseabas ya seguir viviendo. De alguna manera, cuando falleció papá, también falleció una parte de ti. Finalmente, también te marchaste de este mundo. D.E.P.

Sólo deseo como hijo haber estado y estar a la altura que os merecéis como padres.

Mi exceso de confianza en un componente del profesorado – indigno del puesto que ocupa e indigno como persona - ha hecho que se pierda un tiempo que, al final, ha sido determinante.

¡Papá, mamá, lo siento profundamente!

Os ofrezco mis más sinceras disculpas, que, para más ironía, únicamente me sirven a mí, porque ya no os van a poder llegar a vosotros, que es a quienes van dirigidas. Espero encontrar el consuelo con el tiempo. Vosotros también lo querríais.

Os quiero.

Vuestro hijo

ÍNDICE

GLOSARIO	3
0 - RESUMEN / SUMMARY	9
1 - INTRODUCCIÓN	23
1.1 ¿Qué es una pintura? Funciones	25
1.2 Mercado de pinturas	25
1.3 La electrodeposición	26
1.3.1 Principios de la electrodeposición	
1.3.2 Instalaciones	
1.3.3 Composición de una pintura de electrodeposición	
1.4 Laca de cataforesis	42
1.4.1 Punto de partida. Situación actual de la tecnología.	
1.4.2 Fases de la reacción	
2 - OBJETIVOS	51
2.1 Objetivos del presente desarrollo	53
2.2 Vía de trabajo seleccionada	54
2.3 Cumplimiento de ensayos químicos y mecánicos	54
2.4 Cumplimiento de ensayos de estabilidad	54
2.5 Puesta en producción a escala industrial	54
3 – DESARROLLO Y PUESTA EN PRODUCCIÓN	55
3.1 Desarrollo de la composición	57
3.1.1 Fase a.) Alargamiento de la resina epoxi	
3.1.2 Fase b.) Reacción con aminas	
3.1.3 Fase c.) Neutralización	
3.1.4 Fase d.) Agentes bloqueantes	
3.2 Reducción del % de pérdida en horno	114
3.3 Reducción de la densidad de película seca	120
3.4 Cumplimiento de ensayos químicos y mecánicos	124
3.5 Cálculo de emisiones VOC	132
3.6 Puesta en producción	132
3.6.1 Consideraciones previas	
3.6.2 Proceso de fabricación	
3.6.3 Fabricación a escala industrial	
4 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN	179
4.1 Los resultados obtenidos frente a los objetivos planteados	181
4.2 Reducción del contenido en VOC	181
4.2.1 Resultados	
4.2.2 Valoración económica	
4.2.3 Implicaciones ecológicas	

4.3 Eliminación del TDI	183
4.3.1 Resultados	
4.3.2 Valoración económica	
4.3.3 Implicaciones ecológicas	
4.4 Reducción del tiempo de proceso	185
4.4.1 Resultados	
4.4.2 Valoración económica	
4.4.3 Implicaciones ecológicas	
4.5 Reducción de la densidad de película seca	185
4.5.1 Resultados	
4.5.2 Valoración económica	
4.5.3 Implicaciones ecológicas	
4.6 Reducción de pérdida en horno	186
4.6.1 Resultados	
4.6.2 Valoración económica	
4.6.3 Implicaciones ecológicas	
4.7 Reducción del coste de materia prima	187
4.7.1 Resultados	
4.7.2 Valoración económica	
4.8 Incremento del contenido en sólidos	188
4.8.1 Resultados	
4.8.2 Valoración económica	
4.8.3 Implicaciones ecológicas	
4.9 Mejora del aspecto superficial y de la protección en cantos	188
4.9.1 Resultados	
4.10 Ensayo de estabilidad	193
4.10.1 Resultados	
4.10.2 Valoración económica	
4.10.3 Implicaciones ecológicas	
4.11 Resumen de las valoraciones económicas, ecológicas y de impacto en la producción	202
4.11.1 Resumen de las valoraciones económicas	
4.11.2 Resumen de los impactos ecológicos	
4.11.3 Resumen de los impactos en el rendimiento productivo	
5– CONCLUSIONES	205
6– TENDENCIAS FUTURAS	209
7– ANEXOS. CÁLCULOS	217
Anexo 1 Cálculos de la composición	219
Anexo 2 Cálculos básicos en cataforesis	225
Anexo 3 Aplicación de los cálculos a un caso real	229
Anexo 4 Cálculo comparativo de emisiones VOC para todos los escenarios	230
Anexo 5 Cálculo de emisiones de CO ₂ a la atmósfera	233
Anexo 6 Método de determinación de la viscosidad “ICI”	234
8– REFERENCIAS	236

GLOSARIO

GLOSARIO

ADI

Corresponde a la abreviatura de **Agua Desionizada**.

Es el tipo de agua a utilizar en la pintura de electrodeposición, ya que, así, se evita el aporte de sales que pueden comprometer la resistencia anticorrosivo de la capa de pintura.

Debe presentar una conductividad máxima de 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

AGENTES BLOQUEANTES

Se trata de los compuestos químicos – alcoholes o glicoles – con los que reaccionan los grupos isocianato durante la fase de bloqueo del isocianato.

Este proceso impide la reacción del isocianato con el ADI presente.

ANOLITO

Líquido transparente que se genera en el ánodo y se recoge en las celdas de los ánodos.

De naturaleza ácida está contenido en un circuito, denominado circuito de anolito, que recorre todas las celdas de los ánodos y vierte a un tanque, del que se bombea de vuelta a todas las celdas.

BARNIZ

Consiste en la capa de pintura – en este caso, transparente - que se aplica en último lugar.

Le confiere al sistema de pintado su grado de brillo deseado.

Además, con objeto de proteger de la radiación UV a ciertos pigmentos orgánicos que intervienen en la composición de los esmaltes, incorpora unos aditivos que absorben dicha radiación

BLOQUEO DEL ISOCIANATO

Se denomina así a la reacción química de los grupos isocianato con alcoholes o glicoles, denominados **agentes bloqueantes**.

Esta reacción es reversible con la temperatura.

CARGAS:

Así se denomina a los componentes sólidos que no son pigmentos (p.ej, silicato de aluminio).

Dado que son partículas sólidas, las incorpora la pasta y deben someterse al proceso de molienda y dispersión.

CICLOS CLIMÁTICOS

Son secuencias establecidas en las que se ha fijado la duración y las condiciones de cada factor de influencia atmosférica de que consta el ciclo.

Normalmente se realizan en unos equipos diseñados a tal efecto, de manera que se repiten automáticamente a lo largo de todo el ensayo.

Se ensayan los efectos combinados de varios factores atmosféricos sobre la pintura: calor - frío, humedad- sequedad, radiación, contaminación, que son los 4 agentes presentes en el medio ambiente que ejercen una influencia muy importante en el comportamiento de la pintura.

En la definición del ciclo climático, también se establecen las condiciones en las que se deben preparar las probetas antes del ensayo, la manera de tratarlas después del ensayo y la manera de valorar los resultados finales.

C.M.R.

Iniciales de **C**ancerígeno – **M**utagénico – **T**óxico para la **R**eproducción.

Bajo este acrónimo se agrupan las sustancias químicas que, según los conocimientos actuales, presentan uno, dos o los tres efectos mencionados sobre el organismo humano.

CRÁTER:

Defecto superficial, que consiste en una depresión circular localizada sobre la superficie pintada en la que la pintura ha sido repelida por acción de una contaminación puntual en esa superficie.

Representa uno de los defectos superficiales más temidos en el mundo de las pinturas, y es consecuencia de una mojabilidad o humectación deficiente.

CUBA:

Recipiente de tamaño muy variable (de 1 a 600 m³) en el que está contenido el baño de cataforesis y en el que físicamente se realiza el proceso de pintado por electrodeposición.

DENSIDAD DE SÓLIDOS

También llamado DENSIDAD DE PELÍCULA SECA, se denomina así al volumen que ocupan los sólidos de un producto.

DESBLOQUEO DEL ISOCIANATO.

Reacción inversa a la de **bloqueo del isocianato**.

Una vez alcanzada una determinada temperatura umbral, se produce esta reacción en la que se desprenden y emiten los **agentes bloqueantes**.

Se regeneran los grupos isocianato que comienzan a reaccionar con las especies químicas presentes.

DISPERSIÓN:

Cosiste en rodear de una capa de resina cada partícula generada durante el proceso de molienda; además, por la acción de la agitación, cada partícula se separa del resto.

Este proceso impide la reaglomeración de las partículas individuales, proceso denominado **floculación**

EEW

Abreviatura de **Epoxy Equivalent Weight**.

Es el parámetro que caracteriza a la resina epoxi, tanto antes de la reacción para conocer el punto de partida, como al final, para determinar el momento de finalización de la polimerización.

ESMALTE

Se trata de la capa de pintura de color.

Es la más visible y proporciona el color a la carrocería.

ESTABILIDAD

Reúne varios aspectos. Es la propiedad de una pintura de:

- Mantener su consistencia física en estado líquido a lo largo del tiempo.
- Mantener sus propiedades de aplicación a lo largo del tiempo.
- Mantener, una vez aplicada, las propiedades físico – químicas a lo largo del tiempo.

La falta de estabilidad es uno de los problemas más importantes en pintura.

FINURA:

Es la lectura del estado de dispersión, es decir, del tamaño máximo de partícula que se ha alcanzado.

El valor numérico se obtiene en μm .

FLOCULACIÓN:

Proceso inverso al de la dispersión, consiste en la reaglomeración de las partículas dispersadas formando estructuras de mayor tamaño.

Es un defecto no inmediato, por lo que se produce a lo largo del tiempo, provocando un gran problema durante la aplicación en el cliente.

Es, por tanto, una de las formas de no estabilidad de una pintura.

GRADO DE RETICULACIÓN

También denominado DENSIDAD DE RETICULACIÓN, constituye un indicador del grado de entrecruzamiento conseguido a través de las reacciones químicas de las distintas especies contenidas en la formulación.

Es directamente proporcional a la resistencia de la pintura a los agentes químicos. Se puede determinar de muchas maneras. Las dos empleadas en pintura son las siguientes:

- a.) Resistencia a la MIBK, en nº de movimientos de ida – vuelta de un algodón empapado en ese disolvente hasta disolverse la película de pintura.
- b.) Mediante la Tg, o Tª de transición vítrea.

En ambos casos, a mayor valor numérico tanto del nº de movimiento, como de la Tª, mayor será el grado de reticulación y, por tanto, de resistencia química

GRAVILLONADO

Se trata del hecho y efecto del impacto múltiple de piedra o cualquier otro cuerpo sólido contra la carrocería pintada.

Genera un patrón de daños característico que, dependiendo de la energía de los impactos puede llegar, incluso, al sustrato metálico.

Por extensión se denomina así al ensayo normalizado que intenta simular este efecto a escala de laboratorio.

MOJABILIDAD:

También llamada **humectación**.

Es la capacidad de un líquido para generar una capa continua sobre una superficie.

Es función de las tensiones superficiales entre el líquido y el sustrato.

MOLIENDA:

Se trata de la parte del proceso en la que se somete a una cantidad determinada de la formulación, con objeto de reducir su tamaño de partícula por debajo de un determinado umbral.

El grado de molienda se identifica mediante la **finura**.

NIEBLA SALINA

Es un ensayo de resistencia a la corrosión de una pintura o de un sistema de pintado.

En él se exponen las probetas durante una duración que va de 72 a 1000 h a una atmósfera en la que se pulveriza agua que contiene 5% de NaCl. Se realiza en una cámara diseñada específicamente para este tal fin.

Sobre las probetas a ensayar, normalmente, se realiza una incisión mediante punzón, de unos 10 cm de longitud y de profundidad suficiente para que alcance el sustrato metálico.

ORDEN DE FABRICACIÓN

Documento interno en el que se presentan los datos necesarios para poder fabricar un lote de una pintura.

Contiene las siguientes informaciones:

- Denominación del producto
- Cantidad a fabricar
- Desglose de cada sustancia que lo compone en su orden establecido
- Instrucciones de fabricación
- Instrucciones de seguridad
- Los equipos de protección personal que deben llevar puestos los operarios encargados de la fase de producción en cuestión.
- Tipo de envase
- Tipo de etiqueta

PÉRDIDA EN HORNO:

Peso o espesor de un producto que, a su paso por el horno de secado, se pierde por acción del propio calor del horno.

PERMEATO:

Líquido limpio y transparente que se obtiene mediante el proceso de **ultrafiltrado** o **ultrafiltración**.

PODER CUBRIENTE:

Capacidad de un recubrimiento de ocultar visualmente la superficie sobre la que está aplicado. Se mide en unidades de espesor (μm).

PODER DE PENETRACIÓN

Se denomina así a la capacidad de pintar (no únicamente manchar de pintura) zonas de difícil acceso.

RECTIFICADOR

Se denomina así al equipo eléctrico que convierte la corriente alterna de suministro en corriente continua.

Este equipo desplaza las curvas sinusoidales de las 3 fases en 120° .

REGLETA DE FINURA

Aparato con el que se determina manualmente el grado de dispersión alcanzado.

RESINA:

Se denomina así a cada especie polimérica que interviene en la formulación.

RETICULACIÓN:

Proceso y resultado de la reacción química entre grupos funcionales diferentes correspondientes a polímeros diferentes.

Genera un entramado tridimensional.

RETICULANTE:

Se denomina así a la especie química que, mediante reacción con los grupos reactivos de la resina base, forma un entramado de red tridimensional.

Se trata de una reacción química entre varios grupos funcionales.

RIZO

Proporción de corriente alterna no convertida en continua por el **rectificador**.

El solapamiento de las tres curvas sinusoidales al desplazarse 120° no es completo, quedando una corriente alterna residual, llamada RIZO.

Esta proporción de corriente alterna se debe mantener controlada y por debajo del 5% del nominal.

SELLADOR:

También llamada **IMPRIMACIÓN** o **PRIMER**.

Dentro de las diferentes capas de pintura de un coche, se denomina así a la capa que se aplica inmediatamente sobre la cataforesis.

Es la responsable de la resistencia al gravillonado del sistema de pintado y de proteger a la cataforesis de la radiación UV. Su espesor seco varía entre 30 y 50 µm secas.

Actualmente se han desarrollado sistema de pintado sin esta capa, de forma que el esmalte se aplica directamente sobre la cataforesis. Estos sistemas de pintado se denominan **sistemas integrados**.

SISTEMAS INTEGRADOS

Se denominan así a los sistemas de pintado del automóvil en los que se ha eliminado la capa de sellador/imprimación/ primer.

STRIPPER:

Es el equipo (reactor) en el que se realiza la operación de **stripping**.

STRIPPING:

Proceso que consiste en mantener a temperatura elevada y presión reducida un lote completo de un producto químico, con objeto de provocar una evaporación parcial/total del disolvente presente.

En el caso de la laca de cataforesis, el proceso dura 24 – 26 horas y la temperatura es de 40°C.

TERMÓGRAFO

Equipo preparado para recorrer el interior de los hornos – en funcionamiento – y recoger las temperaturas interiores.

Dispone de una serie de sondas que recogen las temperaturas del aire y objeto. Para estas últimas, se fijan las sondas a las partes metálicas que se quieran controlar.

Una vez fuera del horno se descarga una gráfica de la temperatura en función del tiempo.

ULTRAFILTRACIÓN:

Proceso de filtración tangencial, mediante el cual, un líquido en flujo laminar en contacto con una membrana de tamaño de luz menor que el tamaño de partícula del líquido genera un fluido limpio y transparente.

VOC (Compuestos Orgánicos Volátiles)

Acrónimo inglés de: “Volatile Organic Compounds”. En una pintura, normalmente, los constituyen los disolventes orgánicos. Como se menciona en el trabajo, todos los VOC son disolventes orgánicos, pero no todos los disolventes orgánicos son VOC.

0. RESUMEN/SUMMARY

RESUMEN

Los tres motores que mueven cualquier desarrollo industrial y que conducen a la evolución tecnológica son los siguientes:

- Cumplimiento de la normativa legal
- Aumento de prestaciones
- Aumento del rendimiento económico

Los nuevos desarrollos pueden dar respuesta a uno, a dos o – como en el caso del presente trabajo - a los tres apartados anteriores.

En este caso, el ámbito industrial afectado es el de las pinturas para el sector de la automoción y, más en concreto la pintura de electrodeposición catódica (en adelante cataforesis). Este tipo de pintura consta, de tres componentes y este trabajo se centra en uno de ellos: **la laca de cataforesis**.

Se debe indicar que, en la terminología específica, el término “cataforesis” se utiliza para hacer referencia tanto a la pintura en sí, como al proceso de pintado. Con objeto de evitar confusiones, a lo largo del texto se entenderá que “cataforesis” hace referencia a la pintura y “pintado por cataforesis” al proceso.

La cataforesis es la primera capa de pintura que se aplica dentro del sistema global de pintado del automóvil en los fabricantes originales. Esta capa de pintura es la responsable de la protección anticorrosiva. De ella dependen las garantías cada vez crecientes, que, en este sentido, son capaces de ofrecer los fabricantes de automóviles.

El pintado por medio de este proceso consiste en hacer pasar por un recipiente lleno de pintura – llamado cuba - las partes a pintar. Se conecta a un sistema de corriente continua; el objeto a pintar constituye uno de los polos, en este caso, el cátodo, o polo negativo.

En este contexto, se plantean inicialmente dos necesidades esenciales, que forman el núcleo de objetivos de este trabajo:

- i.) Reducir el contenido en compuestos orgánicos volátiles (VOC) del producto
- ii.) Eliminar una materia prima de elevada toxicidad.

Una vez seleccionada la vía de trabajo, alrededor de estos dos objetivos primarios se articulan los siguientes cuatro adicionales cuyo tratamiento también han sido objeto de este desarrollo:

- iii.) Reducción del tiempo de proceso.
- iv.) Reducción de la densidad de película seca
- v.) Reducción del porcentaje de pérdida en horno.
- vi.) Reducción del coste de materia prima.
- vii.) Incremento del contenido en sólidos.

El alcance del presente trabajo cubre desde la mesa del laboratorio hasta su puesta en producción a plena escala industrial; es decir, incluye:

- a.) Desarrollo de la composición
- b.) Comprobación de las propiedades físico - químicas del nuevo producto.
- c.) Comprobación de la estabilidad del nuevo producto
- d.) Puesta en producción a escala plenamente industrial.

Los objetivos se deben abordar de forma simultánea, de manera que el producto final cumpla con todos ellos.

a.) Desarrollo de la composición

Contempla los siguientes apartados, que, a su vez se desglosan en los pasos indicados en cada caso:

• **Alargamiento de la resina epoxi:**

Selección del peso equivalente epoxi (EEW_f) final óptimo

Establecimiento de la cantidad máxima de disolvente a utilizar

Definición del disolvente en sí.

Selección de las materias primas más favorables.

• **Reacción con aminas.**

Selección del tipo de aminas

Determinación de la proporción entre ellas.

• **Grado y agente de neutralización.**

Selección del ácido de neutralización

Determinación del grado de neutralización

• **Agentes bloqueantes**

Selección de los agentes bloqueantes

Determinación de la proporción entre ellos.

b.) Comprobación de las propiedades físico - químicas del nuevo producto

Una vez establecida la composición, el nuevo producto se somete a los ensayos necesarios para conocer las características físico – químicas:

Adherencia

Golpeo directo e inverso

Embutición

Gravillonado + 700 horas de niebla salina

Gravillonado + 30 ciclos PV-1210

c.) Comprobación de la estabilidad.

Un aspecto fundamental de todo desarrollo en pinturas consiste en la comprobación de la estabilidad.

En este caso se comprueba en las tres variantes necesarias:

- Estabilidad de la laca desarrollada.
- Estabilidad del baño formado con ella.
- Estabilidad en la aplicación.

La estabilidad se comprueba en dos momentos diferentes: una vez establecida de composición de la laca viendo que cumple las especificaciones de suministro existentes y, en posesión de estos resultados positivos, más adelante y más exhaustivamente, con cada uno de los lotes piloto que se fabrican en producción.

d.) Puesta en Producción

Con el conjunto anterior de resultados positivos, se continúan los estudios de puesta en producción del producto desarrollado, estableciendo las condiciones para su fabricación en el tamaño de lote máximo: 30000 kg. Con objeto de minimizar los riesgos, se realiza un estudio de puesta en producción a través de tres lotes de tamaño escalonado y creciente: 2000, 5000 y 30000 kg.

Según indicado, cada lote se somete a los ensayos de estabilidad descritos y no se fabrica el siguiente hasta no disponer de datos correctos del lote anterior.

El punto de partida de la tecnología existente está reflejado en los siguientes datos:

Contenido VOC:	10 + 10 %
Utilización de una materia prima de alta toxicidad:	toluen-diisocianato (TDI)
Tiempo de proceso:	45 – 55 horas
Densidad de película seca:	1,35 – 1,45 g/cm ³
Pérdida en horno:	18 – 20 %
Coste de materia prima	0,981 €/kg
Contenido en sólidos:	33 %

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en cada uno de los objetivos planteados.

i.) Reducción del contenido VOC

El planteamiento consiste en reducir este contenido de manera que en cualquier instalación se cumplan los valores límites legales sin necesidad de conectar los equipos de incineración. Estos equipos conllevan un consumo importante de combustible y son costosos de mantenimiento.

Calculando, en base a distintos contenidos de VOC para una instalación típica la situación de emisiones respecto de la legalidad en vigor (75 mg C orgánico/Nm³ de aire emitido), se establece el

porcentaje máximo admisible de VOC. La laca de cataforesis desarrollada presenta un contenido en VOC necesario durante la fase de polimerización del 1%.

Según los cálculos realizados y aportados en el Anexo 4 de este trabajo, el ahorro para una instalación típica es de más de 4,0 millones de € anuales.

Es necesario hacer dos consideraciones respecto del contenido en VOC:

A.) Todos los VOC son disolventes, pero no todos los disolventes son VOC.

Estrictamente hablando, el Real Decreto 117/2003 define COV como *“todo compuesto orgánico que tenga a 293,15 K una presión de vapor de 0,01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso”*. En el caso de este trabajo, se han considerado, inicialmente, todos los disolventes orgánicos como VOC, con objeto de evaluar los resultados en las condiciones más desfavorables. En cualquier caso, al final del desarrollo, en el mencionado Anexo 4 se realiza el cálculo preciso de las emisiones tomando en consideración la definición exacta de VOC, la reducción de consumos y el incremento de relación laca/pasta.

B.) Como se verá en el desarrollo en sí, el contenido en VOC o disolvente orgánico de la laca de cataforesis proviene de dos partes: de la fase de polimerización y de los agentes bloqueantes que se liberan durante el secado en el horno de la pintura aplicada. Es por esta razón por la cual en los valores de VOC del producto actual se indica “10 + 10%”; 10% provienen de la fase de polimerización y el otro 10% de los agentes bloqueantes. El objetivo de reducción de VOC se refiere únicamente al porcentaje durante la fase de polimerización de la laca de cataforesis. Adicionalmente, se generará una reducción más al optimizar los agentes bloqueantes, que reducirá su aportación del 10% al 4%.

ii.) Eliminación TDI

En respuesta a la continua presión legal e interna, se estudia la sustitución de esta materia prima (toluen-diisocianato) de un nivel alto de toxicidad. La alternativa seleccionada es metil-difenil-diisocianato (MDI).

iii.) Reducción del tiempo de proceso

La reducción del tiempo de proceso se consigue eliminando una etapa del proceso de producción. Esta etapa, consiste en mantener durante 24 – 26 h la laca acabada a presión reducida y a 40°C de manera que se extrae una cantidad de VOC. A esta etapa, internamente se le conoce por “stripping”. El nuevo desarrollo, que ya cumple de entrada la legislación debido a su composición, hace innecesario realizar esta etapa de “stripping”. La reducción del tiempo de proceso corresponderá con este valor de 24 – 26 horas. Es clara la ventaja que aporta; además, significa un incremento de capacidad de producción de la planta del 25 – 29% sin otros incrementos de costes.

iv.) Reducción de la densidad de película seca

Este concepto representa el rendimiento de la pintura. Como toda densidad, sus unidades son g/cm^3 , o $\text{g}/(\mu\text{m}\cdot\text{m}^2)$. Es decir, indica cuantos gramos de pintura seca son necesarios por unidad de espesor (μm) y por unidad de superficie (m^2). Cuanto menor sea el valor, mayor es el rendimiento de la pintura.

En el caso de la cataforesis, este valor es el resultado de la relación de mezcla de laca y pasta, que ha pasado de 3:1 a 4:1. Dado que la mayor densidad la aporta la pasta, al aumentar la relación, disminuye el peso de la contribución de la pasta, y la densidad se reduce.

El incremento de relación de mezcla se habilita debido al menor tamaño del polímero obtenido, lo que aumenta su movilidad.

v.) Reducción de las pérdidas en horno

El concepto de pérdida en horno recoge la parte de pintura aplicada que se pierde en el horno. En el caso de la cataforesis, esta pérdida se debe a dos causas: una, los compuestos volátiles que se evaporan durante el secado (disolventes orgánicos y agua) y, otra, los agentes bloqueantes del isocianato que desbloquean a partir de una temperatura y que, por tanto, suponen una reducción adicional del peso de pintura aplicada. La optimización de los agentes bloqueantes contribuye a que esta reducción sea menor. La relación optimizada de 2:1 entre los agentes bloqueantes butilglicol y butildiglicol, contribuye a reducir este apartado de pérdidas.

vi.) Reducción del coste de materia prima

En todo momento las materias primas se han seleccionado también en base a su menor coste de adquisición. Adicionalmente, se han eliminado los componentes de mayor coste sustituyéndolos por otros más asequibles.

El resultado indica un ahorro anual de 4,8 – 5,4 millones de € anuales, para una producción de 1500 – 1700 T/ mes.

vii.) Incremento del contenido en sólidos

La línea de trabajo seleccionada ha consistido en compensar el inherente incremento de la viscosidad debido a la reducción del contenido en disolvente, mediante la reducción del valor del peso equivalente epoxi final (EEW final). A través de un conjunto de ensayos en los que se cubre un rango de EEW final entre 900 y 500 g/eq, finalmente se fija el valor en 500 g/eq. El parámetro guía ha sido la viscosidad del producto resultante. Se pretende asegurar desde el principio su adecuada capacidad de manipulación y de fluir dentro de las instalaciones de producción (conducciones, recipientes, filtros, etc).

El valor final conseguido para el contenido en sólidos es del 39,2%.

Este incremento implica, también, un aumento de la capacidad de producción del 18%.

El presente desarrollo se ha realizado en el Laboratorio de Electroforesis de BASF Española S.L. de Guadalajara, apoyado por los medios técnicos y analíticos de la central de BASF en Hiltrup, (Alemania).

La laca desarrollada, una vez incorporada como componente de la pintura, aplicada y secada, debe cumplir, con las especificaciones de los fabricantes de automóviles en cuanto a adherencia, golpeo directo e inverso, embutición, gravillonado + 700 horas de niebla salina y gravillonado + 30 ciclos PV-1210

Como fase final del desarrollo, se estudia detalladamente la estabilidad del producto obtenido. Ningún desarrollo está completo sin este análisis, ya que más del 40% de los problemas que surgen entre la fabricación y la utilización del producto tienen su origen en problemas de estabilidad.

La estabilidad se comprueba en las tres variantes necesarias:

- Estabilidad de la laca desarrollada.
- Estabilidad del baño formado con ella.
- Estabilidad en la aplicación.

Los resultados positivos de los ensayos y de la estabilidad, recogidos en esta misma Memoria, hacen que se dé por válido el polímero obtenido este desarrollo.

Finalizada la parte del trabajo de laboratorio, se aborda la de puesta en producción del producto desarrollado, estableciendo las condiciones para fabricar este producto en el tamaño máximo de lote de 30000 kg. El estudio se realiza fabricando tres lotes de tamaño creciente: 2000, 5000 y 30000 kg

Llegado este punto, y debido a los resultados positivos obtenidos en cuanto a composición, proceso productivo y control, se puede decir que el producto cuyo desarrollo se ha descrito en este trabajo se puede fabricar y cumple las especificaciones de los fabricantes de automóviles.

SUMMARY

The driving forces behind any development step in the industry which lead to technological evolution are:

- Comply with legal requirements
- Increase of performances
- Improve economical output

The new developments can cover one, two or, as in this work, all three of them.

In this case, the industrial field related is the coatings industry for the automotive branch and, more precisely, the electrodeposition coatings (from now on ED-Coating). This coating is composed by three elements, and this work concentrates on one of them: **the binder**.

It has to be pointed out, that the term “ED-Coating” can refer for both, the coating itself and the coatings process. To avoid misunderstandings, in this text the coating or paint will be referred as “ED-Coating” and the painting process as “painted by ED-Coating”.

The ED-Coatings is the first coating layer applied within the whole painting system at the car manufacturer site. This coating layer is responsible for the anticorrosion properties and in this way, for the increasing guaranties car manufacturers offer.

The painting process is based on the move of the parts to be painted through a tank filled with this paint. The whole system is connected to a DC current supply, and the part to be painted forms one of the poles, in this case the cathode or negative pole.

In this context, at the beginning there were two basic points to be covered and which form the core of this work:

- i.) Reduce the VOC contents of the product.
- ii.) Eliminate a raw material with high toxicity.

Once the work path was established, further targets were added to the inicial two ones to be covered also by this work:

- iii.) Reduction of process time.
- iv.) Reduction of dry film density.
- v.) Reductiononn of bake loss percentage.
- vi.) Reduction of raw material cost.
- vii.) Increase of solid contents.

The scope of this work reaches from the laboratory bench to full scale production. It covers:

- a.) Development of the composition
- b.) Check physical and chemical properties of the new product.
- c.) Check the stability of the new product.
- d.) Full scale production.

All targets have to be treated at the same time as the final product has to fulfil all of them.

a.) Development of the composition

Contains the following sections, which are divided into further points:

- **Epoxy resin upgrade:**

Define optimal final epoxy equivalent weight (EEW_f)

Establish maximum solvent amount to be used

Define which solvent to be used.

Identify most favourable raw materials.

- **Reaction with amines.**

Select the type of amine.

Determine the ratio among them.

- **Neutralisation agent and neutralisation degree.**

Select the neutralization acid

Determine the neutralisation degree

- **Blocking agents**

Select the blocking agents

Determine the ratio among them.

b.) Check physical and chemical properties of the new product.

Once the composition is settled, the new product is subjected to the necessary tests in order to know its physical-chemical properties

Adhesion

Direct and reverse impact

Drawing

Stone chip + 700 hours in salt spray

Stone chip + 30 PV-1210 cycles

c.) Check the stability of the new preduct.

This is a fundamental aspect of all developments in coatings. In this case, it will be checked in three ways:

- The stability of the developed product.
- The stability of the paint bath manufactured with it.
- The stability in the application.

The stability is checked in two different moments: once the composition of the new binder is fixed, and later on with each and every of the pilot batches produced.

d.) Full scale production

With the set of positive results from the previous steps, work goes on heading the settings for the production of the new binder at full scale, 30000 kg. To minimise risks this part of the work includes a scale up process with increasing bath sizes: 2000 kg, 5000 kg and 30000 kg.

As mentioned, each batch is subjected to a stability test before going to the next one.

The starting point of the existing technology is given by the following data:

VOC contents:	10 + 10 %
Use of a high toxicity raw material:	toluen-diisocyanate (TDI)
Process time:	45 – 55 hours
Dry film density:	1,35 – 1,45 g/cm ³
Bake loss:	18 – 20 %
Raw material cost	0,981 €/kg
Solid contents:	33 %

Now the results for each target are presented.

i.) VOC reduction

This target has its boundary condition, to say, the reduction has to be such that every installation should be within the legal emission limits without connecting its afterburners. This pieces of equipments imply an important fuel consumption and are expensive to maintain.

Calculations done based on different VOC contents using data for a random installation and comparing them with actual legal emission limit (75 mg of organic C/Nm³ emitted air) establish the maximum percentage of solvent (VOC) during epoxy upgrade phase. The developed Ed-Coatings binder has a solvent content during this phase of 1%.

Following the calculations done and shown in Appendix 4 (Anexo 4), this reduction implies savings for a typical installation of over 4 Mio € a year.

Two necessary considerations about should necessarily be made about VOC contents:

A.) All VOC are solvents, but not all solvents are VOC.

According strictly to the definition, the Real Decreto 117/2003 defines VOC as “*each organic compound showing at 293,15 °K a vapour pressure equal or above 0,01 kPa, or that shows an equivalent volatility at its particular usage conditions*”. In this work, as a starting point, all solvents have been considered as VOC, to evaluate the results in worst case

situation. At the end of the work, in the mentioned Appendix 4 (Anexo 4), calculations are made for the emissions taking into account all considerations: the exact VOC definition, the reduction in consumption and the increase in binder/paste ratio (R L/P).

B.) As it will be shown during the work, the ED-Coating binder's VOC or organic solvent content comes from two sources: from the epoxy resin upgrade phase and from the isocyanate blocking agents which are set free during baking of the coating in the oven. This is the reason why the VOC values in the actual situation indicate "10 + 10%": 10% coming from the upgrade phase and another 10% from the blocking agents. The target set for the reduction refers only to the percentage involved in the epoxy resin upgrade phase. Additionally, after optimising the blocking agents, there will be a further reduction in this second 10% contents down to 4%.

ii.) Elimination of TDI

As an answer to the continuous exterior legal and internal pressures, the substitution of this high toxic raw material (toluene-di-isocyanate) is worked out. The chosen alternative is methyl-diphenyl-diisocyanate (MDI).

iii.) Reduction of process time

This reduction is achieved by eliminating one existing process step. During this step, the final binder is kept for 24 – 26 h at low pressure and at 40°C in order to extract a certain VOC amount. This step is known as "stripping". As the new development is within the legal framework from the beginning – due to its formulation –, it makes this step unnecessary. The process time reduction corresponds to this value of 24 – 26 hours. The advantage is clear; in addition, it implies a production capacity increase of 25 – 29%, without other cost increase.

iv.) Reduction of dry film density

This magnitude encloses the yield of a coating. As any density its units are g/cm³, or g/(μm*m²). That is, it indicates how many grams of dry paint are needed per unit of thickness (μm) and of surface (m²). The lower the value, the higher the coating's yield.

In the case of ED-Coatings, it results from the mixing ratio between binder and paste (R L/P), which has moved from 3:1 to 4:1. As the paste has higher density, with increased binder /paste ratio, the contribution of paste's density is smaller and the final dry film density drops.

The mixing ratio is enabled due to the lower polymer size of the new resin, which increases its mobility.

v.) Reduction in bake loss percentage

This concept collects the part of the applied coating which is lost in the oven during the baking process. In the case of ED-Coatings, this loss is due to two reasons: one, the volatiles which are evaporating during this process (water and organic solvents) and, second, the blocking agents from the isocyanate. From a threshold temperature the blocked isocyanate is deblocked and the blocking agents are set free as emission and count for a further loss of the applied coating film. The optimisation done on the blocking agents and its ratio has contributed to lower loss values. The optimised ratio buthylglycol: butyldiglicol 2:1 has contributed to drop these losses.

vi.) Reduction in raw material cost

All raw materials have been chosen also based on their lower buying prices. Furthermore, those with higher purchase costs have been eliminated from the beginning.

This results in annual savings of 4,8 – 5,4 Mio € for a production of 1500 – 1700 T/month.

vii.) Increase in solid contents

The work path carried out has been to compensate the inherent increase of viscosity due to the reduction of solvent by the reduction of the final epoxy equivalent weight (EEW_f). By means of a set of experiments covering a range of EEW_f values from 900 – 500 g/eq, the final value is fixed at 500 g/eq. The guiding parameter throughout this experiment series has been the viscosity for the obtained polymer. It must be assured, that this polymer can be handled properly in the existing production facilities (pipes, tanks, filters, a.s.o.)

The final value obtained is 39,2%. This increase, also implies a production capacity increase of further 18%.

This development work has been carried out in the ED-Coatings laboratory at BASF Española SL in Guadalajara, supported by technical and analytical means of BASF in Hiltrup, Germany.

The binder developed, once incorporated into the paint, applied and dried has to fulfil with customers' specifications regarding adhesion, direct and reverse impact, drawing, stone chip + 700 hours salt spray and stone chip + 30 PV-1210 cycles.

As a final step of the development, the stability of the new product is carefully checked. No new product development is finalised without this analysis, as more of 40% of the problems which appear between production and application at the customer are related to the lack of stability.

The stability is checked in three ways:

- The stability of the developed product.
- The stability of the paint bath manufactured with it.
- The stability in the application.

The positive results, also from the stability, contained in this memorandum, validate the polymer obtained during this development.

Once the work at laboratory scale is finished, the production phase is approached, establishing the conditions for its full-scale production at 30000 kg batch size. The survey includes a scale up process including batch sizes of 2000 kg, 5000 kg and, finally, 30000 kg.

Having reached this point and due to the complete set of positive results regarding composition, production process and control, it can be stated that the product whose development has been described in this work fits with customer requirements and can be manufactured properly.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ¿Qué es una pintura? Funciones.

Cualquier pintura está constituida por los componentes generales que se muestran en la figura 1.1:



Figura 1.1 Componentes generales de una pintura

En función del objeto a pintar, de la especificación que se necesite cumplir y del sistema de aplicación a emplear, se seleccionarán en cada caso unos u otros componentes.

La función de cualquier recubrimiento de pintura es de proporcionar protección, decoración y señalización de la superficie pintada. En términos económicos, la función más importante, con mucha diferencia, es la de la protección anticorrosiva de las superficies metálicas. Los siguientes datos centran la importancia:

- El 25% de la producción mundial de acero es destruida a causa de la corrosión.
- En la primera guerra mundial la marina inglesa sufrió más pérdidas por la corrosión de sus barcos que por la acción del enemigo.
- En los países industrializados, el coste asociado a los daños por corrosión se sitúan en el 3 – 5 % del PIB. En el caso de España, con un PIB 2015 de 1.081×10^{12} €, ello supone un coste de más de 30 mil millones de Euros.

La radiación solar, la lluvia, el calor y el frío, los ambientes salinos y el ozono son los principales agentes que atacan a las superficies expuestas y que requieren la protección que proporcionan los recubrimientos de pintura. La gran variedad de resistencias requeridas, hacen que no se puedan cumplir todas con un único recubrimiento, por lo que, a menudo, se aplican diferentes capas – un sistema de pintado - cada una con una función específica. Cada capa de pintura presentará una composición particular que optimiza el perfil de sus propiedades y que se adecua al sistema mediante el cual se va a aplicar.

1.2 Mercado de Pinturas

El mercado mundial de recubrimientos y pinturas es un indicador del desarrollo económico de las regiones. En el año 2011 se consumió pintura a nivel mundial por valor de 88 mil millones de Euros. La distribución mundial de dicho consumo [1] se ilustra en la figura 1.2.

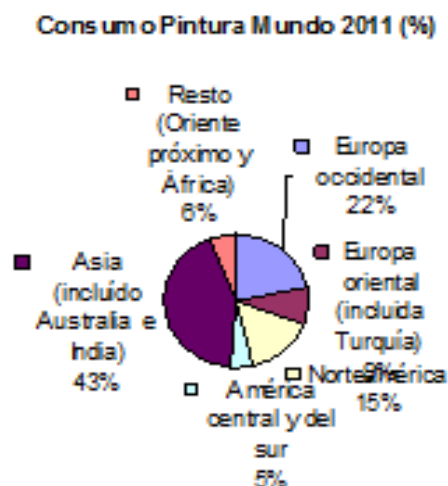


Figura 1.2. Mercado mundial de pinturas año 2011

En España, la distribución por tipos de pinturas en 2012 (617749 T) se muestra en la figura 1.3.



Figura 1.3. Mercado de pinturas en España en 2012, (por tipo).

Dentro del segmento de pinturas industriales, su distribución se puede observar en la figura 1.4 siguiente: [1]

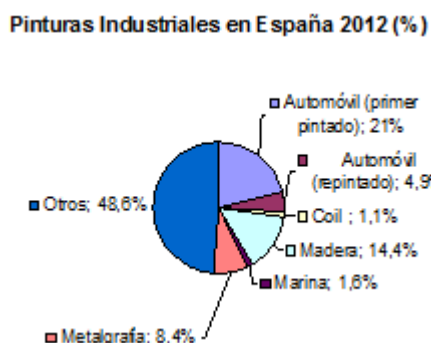


Figura 1.4. Distribución pinturas Industriales en España (2012).

1.3 La Electrodeposición

1.3.1 Principios de la electrodeposición [21,], [46], [47] [48], [49], [51], [52], [54], [55], [57], [58], [59]

Actualmente, el pintado por electrodeposición se ha convertido en el proceso más ampliamente utilizado para aplicar un recubrimiento anticorrosivo de manera uniforme sobre un sustrato metálico. Este proceso se utiliza, en particular, para aplicar la primera capa de pintura anticorrosiva sobre las carrocerías de los automóviles. La práctica totalidad de los vehículos de todo el mundo, lleva aplicada su primera capa anticorrosiva mediante este proceso.

Son varias las ventajas importantes de este sistema de pintado sobre los demás:

- Emisiones reducidas
- Aprovechamiento del material $> 99\%$
- Pintado en zonas interiores y de difícil acceso
- Alto grado de automatización

Las reducidas emisiones se deben a la formulación base de estos productos los cuales incorporan unos contenidos en disolventes orgánicos $< 2\%$. Hay que mencionar aquí, que incluso las pinturas en base agua aún contienen más de un 10% de disolventes orgánicos.

El alto aprovechamiento del material se debe a la instalación de tanques en sucesión conectados entre sí, y en los que los materiales escurridos van fluyendo por cascada inversa al tanque anterior, minimizando las pérdidas de material. Además, la instalación de circuitos de filtración tangencial (ultrafiltración) disminuyó en gran medida la necesidad de disponer de elevadas cantidades de agua desionizada para los procesos de lavado.

El hecho de sumergir toda la pieza en la pintura y de establecer el circuito de corriente hace que, junto con el adecuado diseño de dichas partes, estas se puedan pintar con garantía.

Finalmente, el alto grado de automatización hace que sea mínima la intervención de las personas en el propio proceso de pintado. De esta manera, es independiente de las fluctuaciones imponderables de la persona durante su jornada laboral. La imagen de una instalación de pintado por electrodeposición se puede ver en las figuras 1.5 y 1.6.

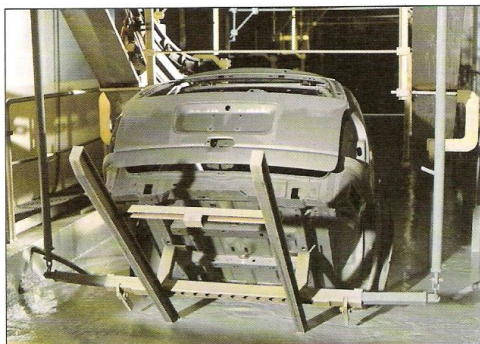


Figura 1.5: Instalación de electrodeposición. Cuba llena.



Figura 1.6: Interior cuba de pintado vacía

Las pinturas por electrodeposición son mezclas formadas por agentes formadores de película, disolventes, aditivos y pigmentos [8], [9], [10], [12], [14], [15], [16], [21], [32], [33], [38]. Estas pinturas se presentan como una dispersión acuosa estabilizada mediante cargas negativas o positivas, dando lugar a la electrodeposición anódica (anaforesis) o a la electrodeposición catódica (cataforesis) sobre un sustrato metálico. Para que se deposite la pintura, el objeto a pintar y la cuba deben conectarse a un circuito de corriente continua. Ambos constituyen los polos opuestos del circuito eléctrico. El objeto a pintar recorre sumergido el baño que contiene la pintura acuosa.

La pintura se mantiene en circulación con objeto de garantizar un aporte continuo de pintura a la interfase objeto – pintura, para disipar el calor generado por el paso de corriente y para evitar la formación de precipitaciones en el recipiente (cuba) debidos al contenido en pigmento de la pintura.

Se diferencian dos fases características en las pinturas de electrodeposición:

- Fase de dispersión
- Fase de coagulación

Ambas fases tienen la misma composición; en ambas fases se encuentra la totalidad de los componentes de la pintura. La diferencia es el estado físico en que se encuentra.

En la fase de dispersión, la pintura se encuentra en forma líquida. Se obtiene debido a que sus componentes son o bien líquidos, o son sólidos y se han dispersado en materiales líquidos. Constituye una dispersión en agua obtenida mediante la reacción de un ácido orgánico protonando los grupos $N-R_3$ de la resina base, insolubles en agua, para dar compuestos $N-R_3H(+)$ solubles en agua. El hecho de que no se protonen todos los grupos $N-R_3$ genera la característica de dispersión - no de disolución - en agua. Se forma una estructura micelar que se ilustra en la figura 1.7 [7], [35], [36], [37], [39], [40], [41], [60]

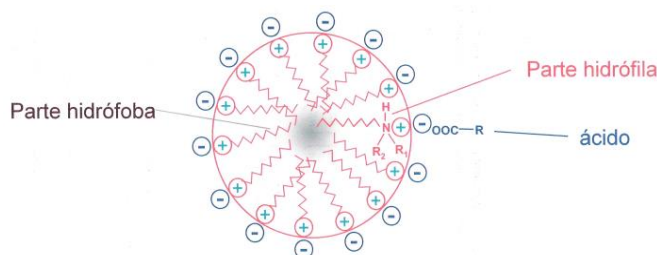


Figura 1.7. Estructura micelar.

En la fase de coagulación, se invierte el proceso anterior, regenerándose los grupos $N-R_3$, insolubles en agua, lo que provoca la precipitación de la pintura sobre la parte metálica. A este proceso se le denomina coagulación o electrodeposición.

Las reacciones esquemáticas para el caso de la electrodeposición catódica (cataforesis) que tienen lugar en cada una de las fases se muestran en la figura 1.8. [7], [35], [36], [37], [39], [40], [41], [60]

A. Fase de disolución – dispersión

Tecnología catiónica (cataforesis)



B. Fase de coagulación

Tecnología catiónica (cataforesis)

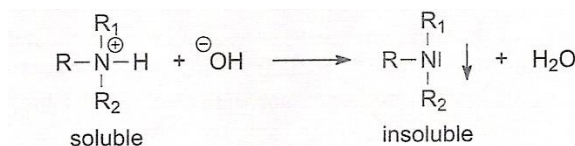


Figura 1.8: Reacciones de las fases solubles – dispersables y de coagulación

Debido a las importantes mejoras de propiedades anticorrosivas que proporciona la electrodeposición catódica (cataforesis), se ha impuesto a nivel mundial, de manera que un porcentaje > 98% de las instalaciones a nivel mundial son ya de cataforesis. Por esta razón, sólo se muestran las reacciones de las fases de disolución o dispersión y de coagulación para la tecnología catiónica.

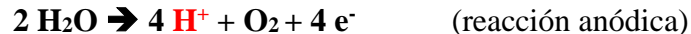
El pintado por electrodeposición catódica consta de cuatro fases diferenciadas, que se pasan a ilustrar a continuación:

- Electrolisis del agua
- Electroforesis
- Coagulación
- Electro - ósmosis

Electrolisis del agua:

Existen sendas reacciones de electrolisis del agua en el ánodo y en el cátodo:

a.) En el ánodo:



b.) En el cátodo:



Por esta razón, en las proximidades de ánodo y cátodo se establecen unas capas límite presentando valores de pH de aproximadamente 2 y 12, respectivamente; son las denominadas capas límite de Nernst. Como se indicará en el siguiente apartado “Coagulación”, ambas reacciones son necesarias para que se produzca la electrodeposición. Los compuestos marcados en rojo son esenciales, como se verá más adelante. En la figura 1.9 se muestran ambas reacciones en el baño de pintura.

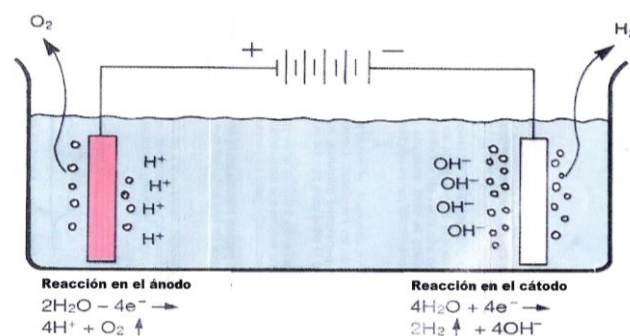


Figura 1.9. Electrolisis del agua.

Eletroforesis:

Una vez conectado el circuito eléctrico de corriente continua, este paso consiste en el desplazamiento de las cargas de la estructura de la pintura hacia los correspondientes polos opuestos, según se muestra en la figura 1.10.

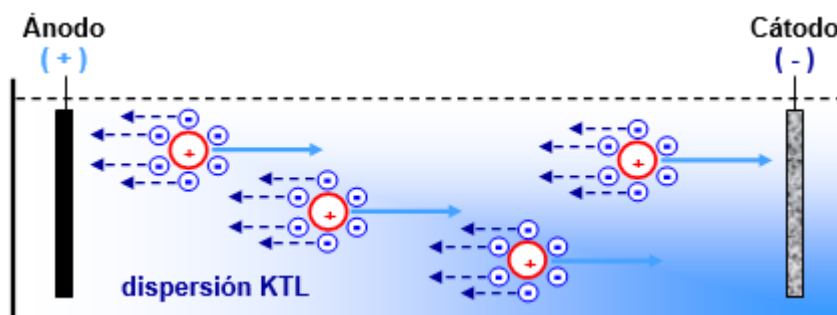


Figura 1.10. Electroforesis.

Coagulación:

Como se puede apreciar en la segunda reacción de la figura 1.8., los grupos OH^- generados en el cátodo son los responsables de desprotonar la forma $\text{N-R}_3\text{H}^+$ - soluble/ dispersable - para volver a generar la forma N-R_3 , insoluble. De esta manera se produce la electrodeposición. Es decir, sin la electrolisis del agua no se produce electrodeposición. En la figura 1.11 se presenta esta reacción, [7], [35], [36], [37], [39], [40], [41], [47], [50], [55], [57], [60]

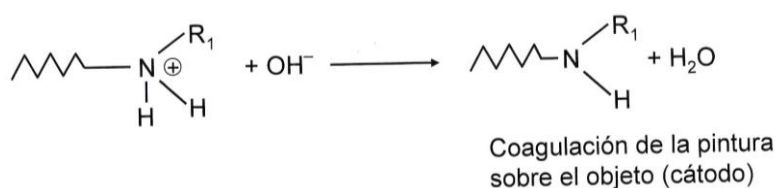


Figura 1.10. Reacción de coagulación.

La precipitación o electrodeposición de la pintura es el resultado de la migración forzada de las partículas de dispersión de pintura a través de una zona de pH elevado: la capa límite de Nernst en el cátodo. Por otra parte, los protones generados en el ánodo, reaccionan regenerando el ácido, que se visualiza en la figura 1.12.

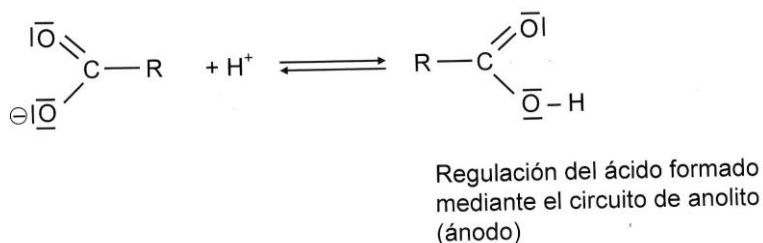


Figura 1.11. Regeneración del ácido.

El ácido así regenerado se elimina mediante un circuito específico, llamado circuito de anolito. [94]

Electro - ósmosis:

Las partículas de pintura inicialmente móviles se detienen al encontrarse con el objeto a pintar. Debido al campo eléctrico se induce movimiento en el agua, con el resultado de la deshidratación de la capa de pintura depositada. La capa de pintura incrementa sus sólidos hasta un valor $> 90\%$ y se adhiere firmemente al sustrato; ya no se elimina mediante lavados. En este momento, la capa de pintura presenta una morfología característica marcada por la porosidad. Durante esta etapa, el agua migra a través de esta película en dirección al baño, y la película húmeda se compacta, de manera que las resistencias se incrementan de manera importante.

El aspecto final [122] de la capa de pintura aplicada mejora sustancialmente durante la fase de secado. Según se ilustra en la figura 1.12, durante la primera fase del secado en horno de la pintura aplicada, la temperatura se va incrementando y, en consecuencia, la viscosidad disminuye, permitiendo una cierta fluencia de la pintura eliminando los defectos mencionados como consecuencia de la porosidad.

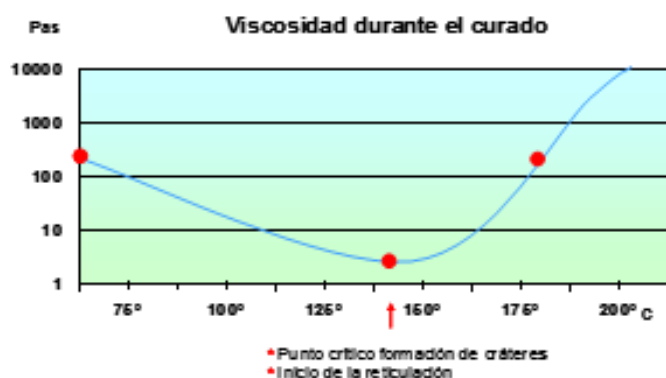


Figura 1.12. Curva de secado.

Una vez que la temperatura es tal que se inician las reacciones de reticulación, la viscosidad de la película de pintura se incrementa abruptamente deteniéndose estos procesos de fluencia.

El proceso global de la electrodeposición se ilustra en la figura 1.13 [37], [39], [40], [41], [46], [47], [48], [50], [51], [54], [55], [57]

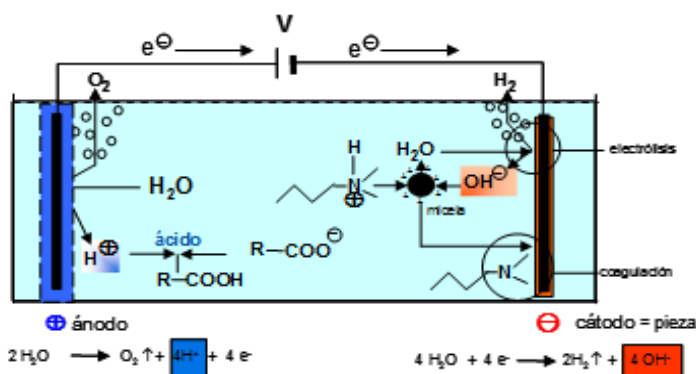


Figura 1.13. Proceso global de electrodeposición

El proceso de aplicación está gobernado por la Ley de Ohm: $V = I \cdot R$, y el espesor de película

aumenta mientras la densidad de corriente sea suficiente para que se produzca electrodeposición. En la figura 1.14 se ilustra cualitativamente este proceso.

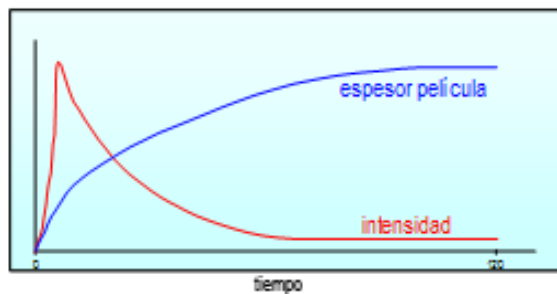


Figura 1.14 Evolución proceso electrodeposición.

1.3.2 Instalaciones

El esquema de una instalación global se muestra en la figura 1.15.

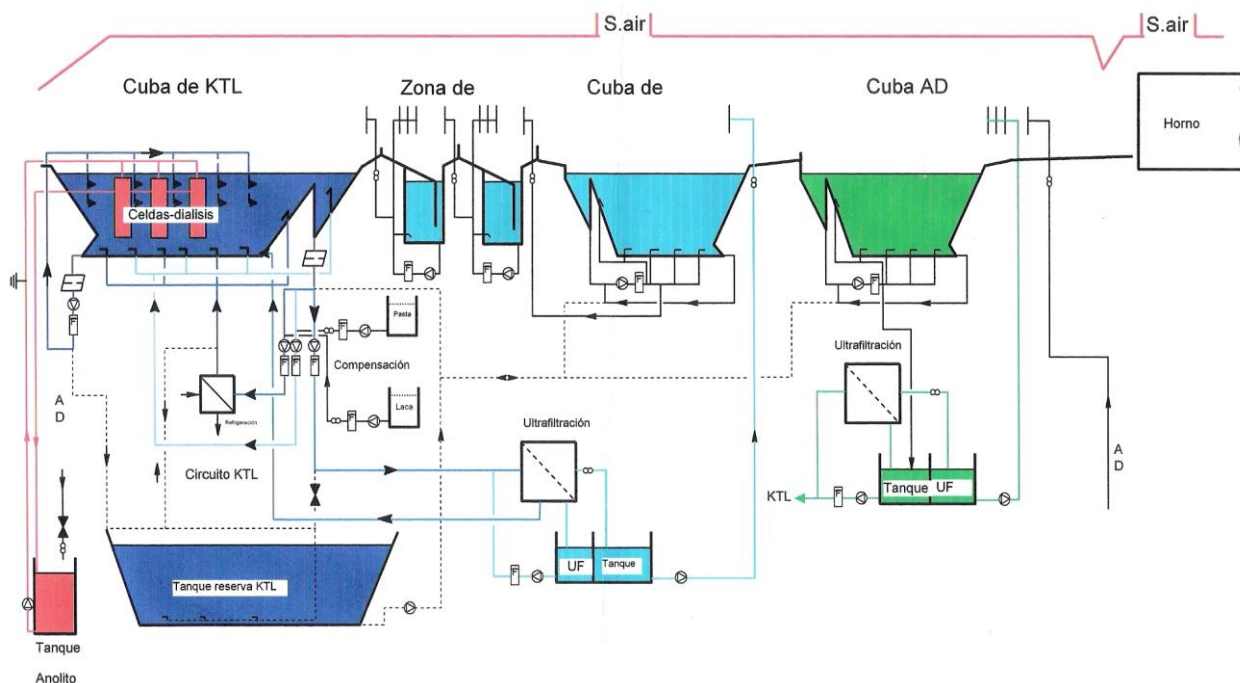


Figura 1.15. Esquema instalación.

Una instalación de pintado por electrodeposición consta, básicamente, de los elementos siguientes:

- Tanque de pintura
- Sistema eléctrico
- Circuito de anolito
- Unidad de ultrafiltración
- Sistemas auxiliares (intercambiadores de calor, circulación)
- Sistema de dosificación
- Unidades de lavado

Tanque de pintura

Consiste en un recipiente de acero recubierto interiormente por un material aislante y que contiene la pintura. Dependiendo de las necesidades de pintado, su capacidad oscila entre 10 y 400 m³.

Sistema eléctrico

En la figura 1.16 se presenta el esquema del sistema eléctrico de una instalación comercial de pintado de automóviles.

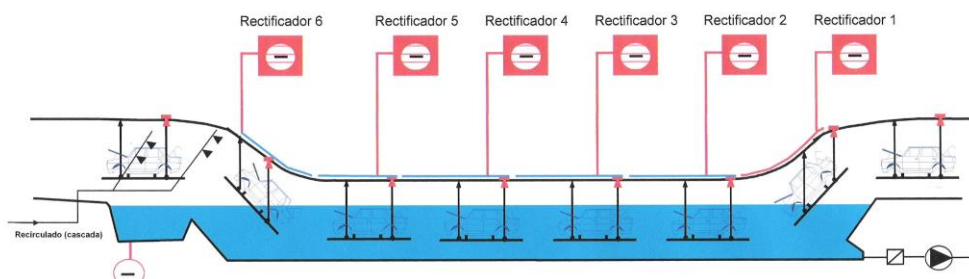


Figura 1.16. Esquema eléctrico.

Consta de uno o varios rectificadores (en este caso, varios) que proporcionan la tensión adecuada para la electrodeposición a lo largo de la cuba.

El rectificador transforma la corriente alterna de red (380V y 50 Hz) en corriente continua necesaria para este proceso. Disponer de varios de ellos permite elaborar programas y perfiles de tensión adecuados a las diferentes piezas a pintar, según se muestra en la figura 1.17.

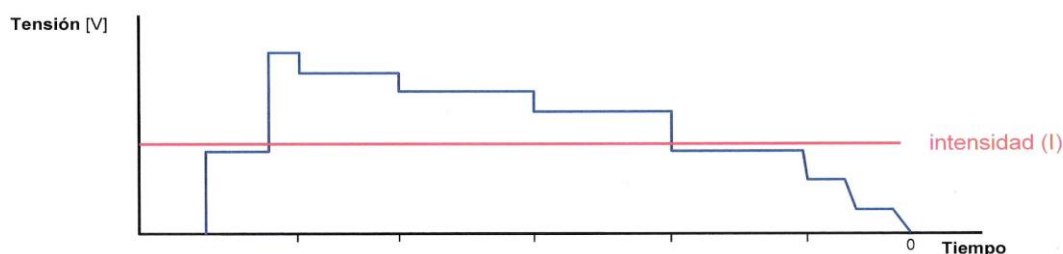


Figura 1.17. Perfil de tensiones.

A medida que se va depositando la pintura sobre el objeto este se va aislando, aumenta la resistencia al paso de corriente y, en cumplimiento de la ley de Ohm, se debe aumentar la tensión para permitir que se siga depositando pintura. En este sentido, la figura anterior muestra este incremento de tensión a medida que transcurre el tiempo de inmersión de la pieza en la cuba.

Circuito de anolito [94]

En las instalaciones modernas, los ánodos se encuentran dentro de una estructura llamada celda, según se puede ver en la figura 1.18. Dentro de la celda se produce la regeneración del ácido, como ya se ha mencionado.

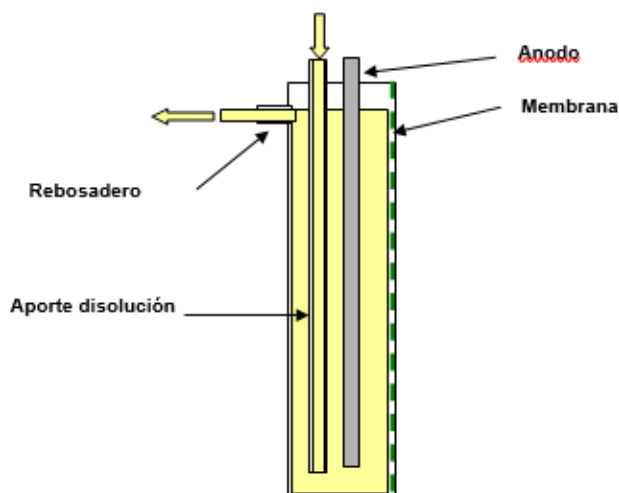


Figura 1.18. Esquema de una celda.

Este ácido, diluido en agua, forma el circuito de anolito y permite la regulación del pH en la cuba de pintura, según el esquema de la figura 1.19.

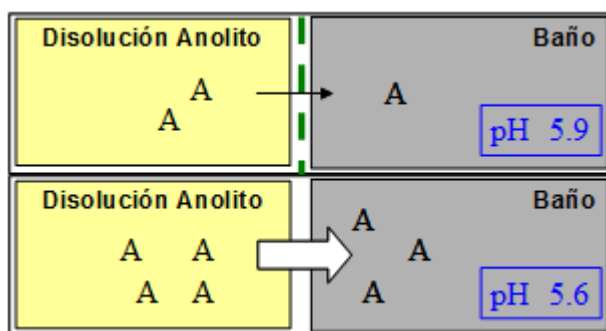


Figura 1.19 Regulación pH en la cuba.

Las variaciones de pH en la cuba se producen por la migración del ácido regenerado a través de la membrana de las celdas de vuelta a la cuba de pintura. Teniendo en cuenta que la permeabilidad de la membrana al ácido es una determinada según el tipo de membrana de que se trate, la existencia de mayor o menor cantidad de ácido en el circuito de anolito hará que la atraviesen más o menos cantidad, respectivamente, de ácido. Esto hace que el pH en la cuba de pintura descienda o se incremente, respectivamente. Dado que la conductividad es directamente proporcional a la concentración de ácido, mediante el control de la conductividad del anolito se controla el pH de la cuba de pintura siguiendo estas sencillas reglas:

- Para disminuir el pH de la cuba → incrementar la conductividad del anolito
- Para aumentar el pH de la cuba → disminuir la conductividad del anolito

Unidad de ultrafiltración [57], [58]

Consiste en un proceso de filtración tangencial, en el cual se produce una de separación a través de membrana mediante que genera un producto de lavado a partir de la propia pintura. La figura 1.20 muestra el principio.

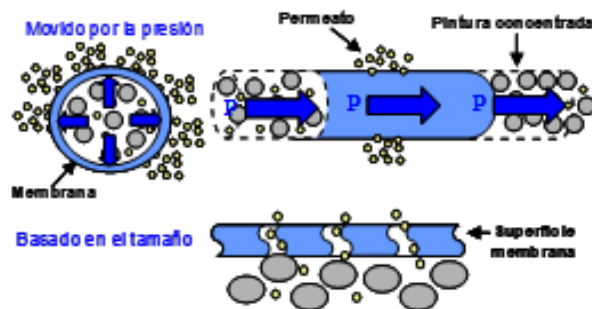


Figura 1.20. Mecanismo de ultrafiltración.

La unidad de ultrafiltración separa la pintura en permeato y concentrado; el permeato se utiliza como líquido de lavado de las piezas pintadas y el concentrado retorna a la cuba de pintura. De esta manera se acerca el concepto de circuito cerrado sin aportes externos ni salidas de material al exterior, salvo el aporte de nueva pintura para compensar la que se utiliza en el pintado de las piezas.

En la figura 1.21 se muestra una instalación real.



Figura 1.21. Instalación de ultrafiltración.

Sistemas auxiliares (intercambiadores de calor, circulación)

Consisten en equipamientos necesarios para mantener la pintura en condiciones óptimas de calidad y a la temperatura especificada.

El sistema de circulación tiene tres funciones esenciales:

- Agitación
- Filtración
- Control de temperatura

La agitación permite mantener los sólidos en suspensión, evitando que se depositen en el fondo de la cuba de pintura. Se emplean bombas con caudales suficientemente grandes que permitan una recirculación mínima de 4 veces / hora del contenido de la cuba de pintura. En la figura 1.22 se presenta un esquema de la agitación.

Antes de retornar a la cuba, toda la pintura agitada se filtra para evitar las impurezas y suciedades que pueda presentar. Esto se realiza mediante una instalación como la presentada en la figura 1.23. La filtración se realiza a través de filtros de 10 – 25 μm .

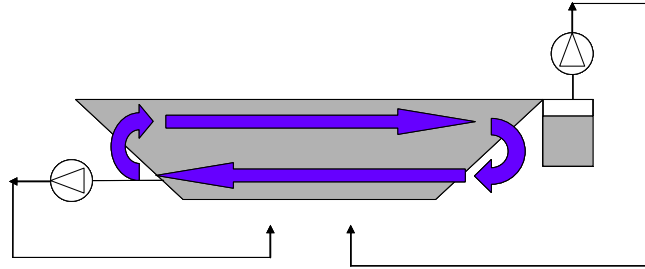


Figura 1.22. Esquema de agitación.



Figura 1.23. Instalación de filtración y filtro.

El proceso de electrodeposición y las bombas generan calor que se debe eliminar mediante el intercambiador. En la figura 1.24 se muestra un intercambiador.



Figura 1.24. Intercambiador de calor.

Sistema de dosificación

Consiste en el equipamiento que aporta la pintura necesaria para reponer aquella que se ha consumido en el proceso de pintado. En la figura 1.25 se muestra una instalación.

Consta de tanques de almacenamiento de la pintura y sus correspondientes sistemas de bombeo.



Figura 1.25. Instalación dosificadora.

Unidades de lavado

Las piezas que emergen pintadas del baño de cataforesis lo hacen chorreando y escurriendo pintura que necesita ser eliminada antes de entrar en el horno de secado. Esto se realiza mediante diferentes etapas de lavado tanto por inmersión como por aspersión, dependiendo del diseño de la planta. Un ejemplo de esquema de zona de lavados se muestra en la figura 1.26.

El lavado por inmersión consiste en sumergir la pieza pintada en un tanque conteniendo el líquido de lavado.

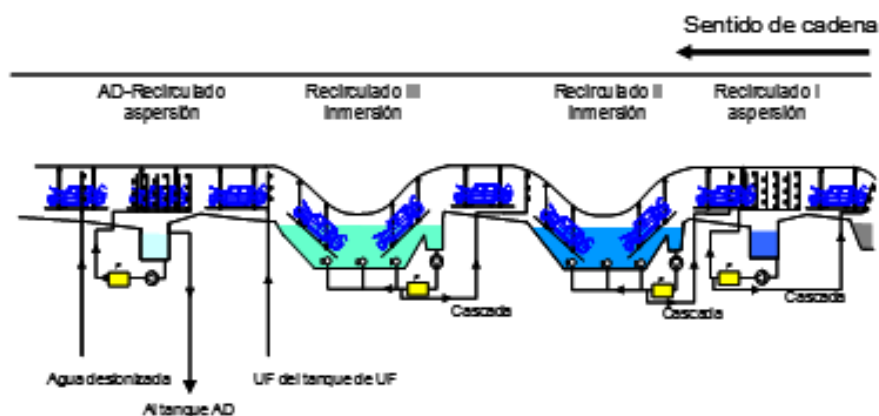


Figura 1.26. Sistema de lavado.

Por su parte, en el lavado por aspersión la pieza pintada pasa a través de un túnel en el cual están colocadas un número de boquillas que literalmente duchan la pieza desde todas las direcciones. Se aprecia en las figuras 1.27 y 1.28.

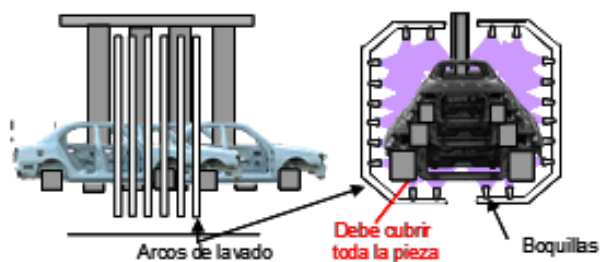


Figura 1.27. Lavado por aspersión.

Una vez que la pieza se ha lavado adecuadamente, entra en el horno de secado para eliminar la humedad residual (secado físico) y para que se produzcan las reacciones de reticulación (secado químico).

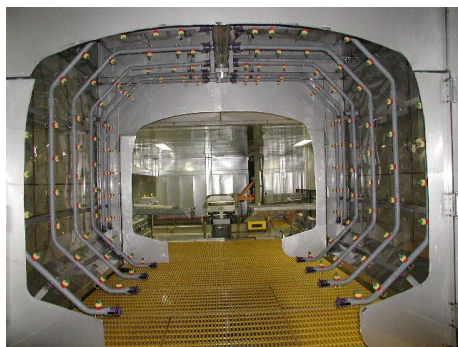


Figura 1.28. Túnel lavado por aspersión.

1.3.3 Composición de una pintura de electrodeposición

La tecnología de pinturas por electrodeposición implica tres componentes:

- Laca
- Pasta
- Agua

En la figura 1.29 se presenta el esquema de composiciones tanto del baño final, como de la laca y de la pasta. Se aprecia que toda la pigmentación está incluida en la pasta.

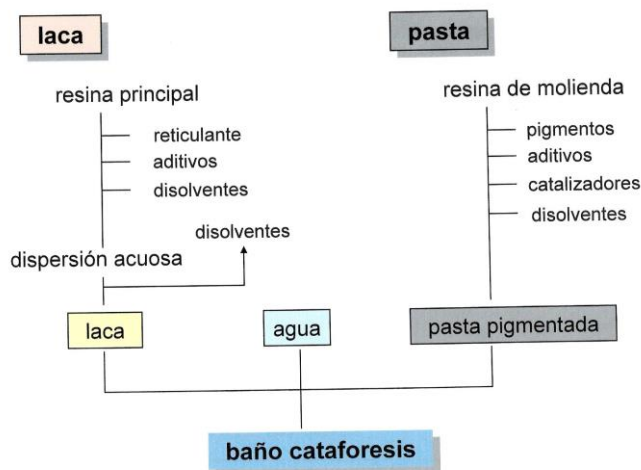


Figura 1.29: Componentes del baño de cataforesis

Componentes y su función

Componentes de la laca y su función

La laca de cataforesis está constituida por [3], [8], [9], [10], [12], [14], [15], [17], [21], [32], [33], [38], [42], [43], [44], [45]

- a.) Resina
- b.) Reticulante
- c.) Aditivo
- d.) Disolventes

Seguidamente se muestra la naturaleza y función de cada uno de los constituyentes.

a.) Resina

Como se describirá en el punto 1.4.2, la resina es el resultado de varias reacciones:

- Reacción epoxi – mono, dialcoholes
- Reacción con amina
- Reacción de neutralización con ácido orgánico débil

Está constituida por una resina en base epoxi modificada por reacción con mono- y dialcoholes hasta alcanzar el peso equivalente epoxi adecuado, determinado durante la fase de desarrollo de la misma. Su función es la de proporcionar la base polimérica al entramado tridimensional que constituye la pintura una vez aplicada y seca y le comunica a esta la resistencia química adecuada. Contiene grupos –OH secundarios generados durante la polimerización, que son la base de las reacciones de entrecruzamiento con el reticulante que dan lugar al entramado tridimensional mencionado. Cada vez que un mono- o dialcohol reacciona con el grupo oxirano de la resina epoxi, se genera un –OH secundario.

b.) Reticulante

Su naturaleza química es isocianato bloqueado. Es el agente que reacciona con los grupos –OH secundarios de la resina epoxi modificada.

Los isocianatos presentan gran tendencia a reaccionar con agua, por lo que hay que bloquear estos grupos para evitar que reaccionen ya durante la misma fase de fabricación.

La reacción de bloqueo de grupos isocianato con alcoholes se ilustra en la figura 1.30.

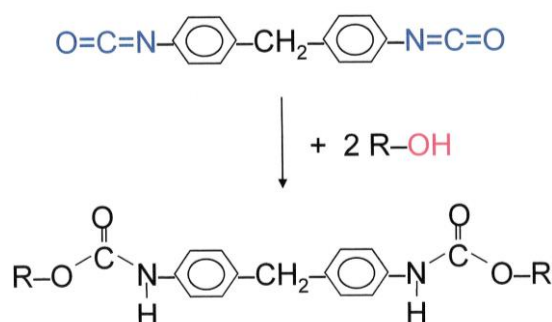


Figura 1.30: Reacción de bloqueo del isocianato

Se pretende que la reacción entre la resina epoxi modificada y el reticulante se inicie en el horno de secado de la pintura una vez aplicada. Por este motivo, el isocianato bloqueado desbloquea a partir de una determinada temperatura que sólo se alcanza en el horno. La reacción se ilustra en la figura 1.31.

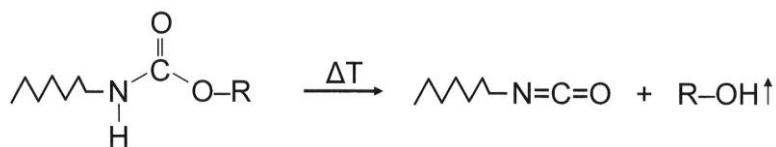


Figura 1.31: Reacción de desbloqueo del isocianato

Según los agentes bloqueantes utilizados, se puede ajustar la temperatura de desbloqueo.

c.) Aditivos

La lista de aditivos es muy extensa. En particular, en la composición de la laca desarrollada interviene un aditivo anticrater.

Su función es la de favorecer la mojabilidad de la pintura sobre el sustrato mediante la reducción de la tensión superficial de la pintura.

d.) Disolventes

Son compuestos que determinan la viscosidad de la laca para facilitar su manejo tanto durante la fase de producción, como posteriormente, durante su envío y dosificación por parte del fabricante de automóviles. Incluyen agua y compuestos orgánicos como butilglicol, fenoxipropanol y butoxipropanol siendo el agua el componente mayoritario. Actualmente, las tecnologías más modernas emplean únicamente agua como disolvente.

Componentes de la pasta de cataforesis y su función

La pasta de cataforesis está constituida por:

- a.) Resina de molienda
- b.) Pigmentos y cargas
- c.) Catalizador
- d.) Aditivos
- e.) Disolventes

A continuación, se indica la naturaleza y función de cada uno de los componentes.

a.) Resina de molienda

Su función es proporcionar el soporte macromolecular para que los materiales sólidos puedan dispersarse adecuadamente. Es decir, la resina de molienda genera un medio de viscosidad adecuada para que:

- Los agitadores y molinos puedan realmente transmitir su energía a la pintura. Sin esta transmisión de energía no hay posibilidad de moler.
- Los materiales sólidos se mantengan en suspensión.
- La resina se adsorba sobre la superficie de los materiales sólidos evitando que se reaglomeren.

Para evitar incompatibilidades entre diferentes tipos de resinas, la resina de molienda es de naturaleza epoxi modificada, similar a la resina principal que se incluye en la laca.

b.) Pigmentos y cargas

Confieren a la pintura propiedades mecánicas, coloración y opacidad [119].

En cuanto al color [123], en las aplicaciones para el pintado de carrocerías en las fábricas de automóviles suele ser gris, en sus diversas tonalidades.

Hasta hace pocos años se utilizaban pigmentos de plomo como pigmentos con función anticorrosiva. Las recientes legislaciones han prohibido su utilización. En la actualidad, esta función anticorrosiva se traslada a la densidad de entrecruzamiento de la película polimérica.

Por opacidad o poder cubriente [119] se entiende la característica de cubrir un sustrato sin que se aprecien las imperfecciones (marcas de lija, golpes, tonalidades diferentes, etc) que presenta normalmente cualquier superficie y, en particular, cualquier sustrato metálico. El poder cubriente sólo depende de la cantidad de compuestos sólidos que participen en la fórmula. Estos sólidos pueden ser pigmentos y cargas.

Las cargas son materiales inertes que afectan a la regulación de las propiedades mecánicas y ópticas y suponen una ventaja económica muy importante. Entre otros materiales, se utilizan como cargas silicatos de aluminio o magnesio o sulfato de bario.

c.) Catalizador

Su función es catalizar la reacción de entrecruzamiento de los diferentes componentes de la pintura. Está formado por compuestos organometálicos de estaño, bismuto, y otros elementos.

Dependiendo de la tecnología utilizada, el catalizador puede ser sólido o líquido. Según su estado físico se incorpora en la laca, si es líquido, o en la pasta, si es sólido.

En el caso que nos ocupa, el catalizador es sólido, por lo que debe incorporarse en la pasta y someterse al proceso de dispersión y molienda.

d.) Aditivos

Los aditivos que se utilizan habitualmente son:

- Aditivo humectante: favorecen una correcta trituración y estabilización de las partículas sólidas (pigmentos, cargas, catalizador). Su misión es rodear las partículas e impedir que se vuelvan a juntar, provocando la inversión del proceso de dispersión/ molienda.
- Aditivo de cera: facilitan que escurra la máxima cantidad de pintura en el mínimo tiempo/ espacio posible.

Estos aditivos son sólidos o semisólidos, por lo que se deben incorporar en la parte que se va a dispersar/ moler; es decir, en la pasta.

e.) Disolventes

Sus funciones se han descrito ya en el apartado d.) de la composición de la laca de cataforesis.

1.4 Laca de Cataforesis

1.4.1 Punto de partida. Situación actual de la tecnología [64], [65], [66], [67], [68], [69], [70], [72], [73], [74], [75], [76], [77], [78], [79], [84], [85], [86], [87], [88], [89], [90], [91], [93], [95], [96], [97], [98], [99], [100], [101], [102], [103], [105], [106], [107]

La tecnología actual está basada en la utilización de un polímero de epoxi modificado. Como reticulante se emplea isocianato, de manera que se genera un polímero final poliuretano. En el apartado siguiente se presentarán las reacciones implicadas.

El punto de partida de la tecnología actual está marcado por los parámetros de la laca utilizada:

- Contenido en sólidos: 33 % [135]
- Contenido VOC: 20 % (10 + 10%) [63], [64]
- Tiempo de proceso: 45 – 55 horas.
- Densidad de película seca: 1.35 – 1.45 g/cm³. [126]
- Pérdida en horno: 18 – 20 % [121]

En el valor del contenido en VOC se ha incluido el contenido en agentes bloqueantes del isocianato. Estos compuestos se liberan durante el secado de la pintura en el horno. Contribuyen de manera importante a las emisiones finales. Su contribución se analiza con más detalle en el Anexo 4, donde se realizan los cálculos teniendo en cuenta la definición estricta de estos componentes y su reducción, también, en los agentes bloqueantes mediante la optimización de los mismos.

Además, la pintura actual utiliza TDI (Toluendiisocianato), que es un compuesto tóxico y que, siguiendo directrices internas, se debe sustituir. En el entorno de la empresa multinacional privada se ejerce una presión adicional encaminada a sustituir dichos compuestos en las formulaciones por otros de menor impacto ambiental.

Adicionalmente, también se plantea reducir el precio de materia prima. La cantidad de laca de cataforesis fabricada por la empresa para la que trabajo en 2015 ha sido de 17800 T, lo que da idea de la importancia del aspecto económico. Cualquier pequeña reducción que se alcance, a la vista de las cantidades implicadas, supone un ahorro muy estimable.

A partir de este punto, se impone el plan de mejora de dichos aspectos, tal y como se presentará en el capítulo 3. A continuación, se describen los cinco parámetros anteriores.

Contenido en sólidos (extracto seco). [135]

Este es un parámetro muy importante, tanto desde el punto de vista de caracterización de la pintura, como desde el punto de vista económico. Consiste en la masa de los componentes no volátiles y se presenta en % sobre la masa total. Las condiciones de ensayo están recogidas en normas internacionales (DIN, UNE, ASTM, etc.) y deben ser acordadas con el cliente.

El contenido en sólidos de una pintura indica qué proporción de la pintura húmeda va a permanecer sobre la pieza una vez seca. El resto se evapora. De aquí su importancia económica: a mayor contenido en sólidos de una pintura más cantidad de piezas se podrán pintar con la misma cantidad de pintura húmeda, y viceversa.

Finalmente tiene gran importancia en el cálculo de las emisiones con objeto de comprobar el cumplimiento de la correspondiente legislación.

Contenido en VOC [63], [64]

VOC = Volatile Organic Compounds, acrónimo anglosajón que define los compuestos orgánicos volátiles. En pinturas corresponden a los disolventes orgánicos utilizados. Todo lo que no permanece sobre la pieza pintada una vez seca, se ha evaporado, es decir, se emite a la atmósfera. Estas emisiones están sujetas a normativa legal, que cada industria debe cumplir. La última normativa vigente en cuanto a las emisiones permitidas es la que se muestra en la figura 1.32.

El contenido en VOC de una pintura será:

$$\% \text{ VOC} = (100 - \text{Cont. en sólidos}) * x * y / 100$$

donde x es el contenido en disolvente de la pintura e y es la proporción de los disolventes orgánicos que, por definición, se consideran VOC.

Al inicio del trabajo se consideraron todos los disolventes orgánicos como VOC para estar siempre en el caso menos favorable. Sin embargo, una vez finalizado el mismo, se realiza en el Anexo 4 – resumido en la tabla 3.62 - un recálculo de los valores reales de las emisiones teniendo en cuenta la formulación final y la definición estricta de VOC.



Figura 1.32 Normativa vigente sobre emisiones de compuestos orgánicos volátiles

Tiempo de proceso

En la figura 1.33 se presenta el esquema global de fabricación de una laca de cataforesis. En este proceso existen varios tiempos que no se pueden disminuir de manera apreciable:

- Tiempo de reacción
- Tiempo de neutralización y dispersión

Sin embargo, el tiempo de “stripper” sí que se puede intentar eliminar. El “stripper” consiste en una destilación a presión reducida, durante la cual, se extrae una cantidad de disolvente que contiene la laca. El proceso se lleva a cabo a 40 – 45°C y su duración es de unas 26 horas. Además del tiempo implicado – con los correspondientes costes de producción - presenta otro impacto económico: disminuye el rendimiento del proceso, ya que el disolvente eliminado se pierde.

La eliminación de este paso es uno de los objetivos del desarrollo que se presenta en este trabajo y se tratará más adelante.

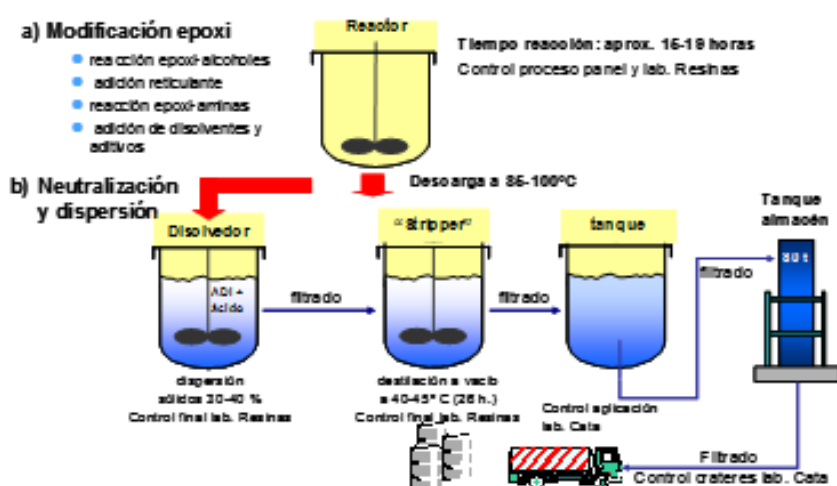


Figura 1.33. Esquema de producción.

Densidad de película seca [126].

Este es un parámetro con una importancia económica grande. Dado que la aplicación se realiza al espesor determinado en la especificación y sobre la superficie que presentan las piezas, al final se está aplicando un volumen de pintura. A menor densidad de película seca, mayor será la superficie que se puede pintar con el mismo peso de pintura seca. La reducción de este parámetro es otro de los objetivos del desarrollo de este trabajo. Como se verá más adelante, la reducción conseguida ha generado una ventaja adicional debida a la distribución de pigmentos en la película seca de pintura.

Pérdida en horno [121].

Una vez que se ha evaporado el disolvente y el agua en las primeras partes del horno, se produce una segunda fase de eliminación de fracciones volátiles debida a las reacciones químicas de reticulación. De ellas, la contribución más importante es la del desbloqueo del isocianato que, debido a la alta reactividad de estos grupos con el agua, se deben bloquear. Este bloqueo es reversible con la temperatura (>155°C), como se presenta en la figura 1.34.

El componente R-OH que se evapora es lo que constituye la llamada pérdida en horno.

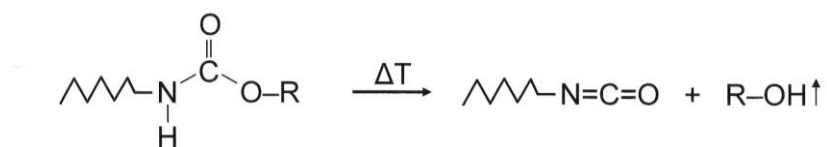


Figura 1.34. Reacción de desbloqueo de isocianato.

Dependiendo del peso molecular de esta fracción, la pérdida en horno será mayor o menor.

El primer paso en la determinación de este parámetro para una pintura consiste en aplicar una serie de probetas con esta pintura en unas determinadas condiciones. Estas probetas se secan primero a 20 minutos a 110°C (temperatura objeto) y se determina su peso. A esta temperatura únicamente se han evaporado los componentes volátiles de la composición, pero aún no se han iniciado la reacción de desbloqueo. A continuación, se secan estas probetas 20 minutos a 180°C (temperatura objeto) y se vuelve a determinar su peso. A esta elevada temperatura se producen, primero las reacciones de desbloqueo de los grupos isocianato y las posteriores reacciones químicas de entrecruzamiento. Esta última de Esta última diferencia de peso es debida a la pérdida en horno.

1.4.2 Fases de la reacción

Las fases de reacción durante la fabricación de la laca de cataforesis son las siguientes:

- Alargamiento resina epoxi
- Adición del reticulante
- Reacción con aminas
- Neutralización
- Dosificación de aditivos

A continuación, se ahonda en cada una de estas fases.

Alargamiento de la resina epoxi [65], [66], [67], [69], [70], [72], [73], [74], [75], [78], [79], [98], [99], [101], [102], [103], [106], [107]

Consiste en la reacción de la resina epoxi con los grupos hidroxilo de mono y dialcoholes con objeto de incrementar el peso molecular de la resina epoxi dotando de flexibilidad al polímero resultante. En la figura 1.35 se ilustra dicho proceso de la mano de la reacción con un dialcohol. Se parte de una resina epoxi de bajo peso molecular; de hecho, es la de menor peso molecular que se puede adquirir en el mercado. El alargamiento se produce mediante la reacción con alcoholes mencionados. Los monoalcoholes interrumpen el crecimiento del polímero en ese punto de reacción, mientras que los dialcoholes permiten que el crecimiento continúe. Esta reacción es exotérmica y, una vez iniciada, exige un control de la refrigeración muy cuidadoso para evitar que se descontrola.

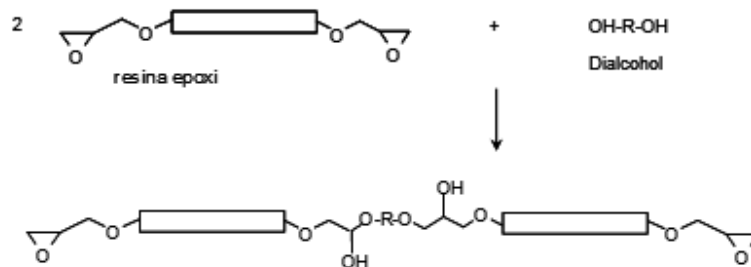


Figura 1.35. Alargamiento de la resina epoxi.

La temperatura a mantener en el reactor es de 130°C. El posible descontrol de la reacción impide que se pueda detener y el polímero crece hasta valores que, finalmente impiden su manejo. En el límite, se ha de utilizar la fuerza manual para sacar físicamente el polímero del interior del reactor.

El proceso de alargamiento se mantiene hasta que el peso equivalente epoxi alcanza en el producto actual un valor de aprox. 1000 g/eq. Una vez alcanzado este valor, la reacción se corta enfriando rápidamente el reactor mediante el circuito de agua fría y mediante la adición de la disolución del reticulante que ya está preparada a tal efecto.

Adición del reticulante [3], [6], [8], [9], [10], [12], [14], [15], [24], [25], [26], [28], [30], [32], [34], [67], [77], [84], [85], [87], [88], [89], [90], [91], [93], [95], [96], [97], [98], [104].

La fase de reacción hasta este momento es el 22.3 % de la fórmula que suponen 6700 kg en un lote de 30 T. Sobre esta cantidad mantenida a 130°C hasta que se alcanza el peso equivalente epoxi especificado se añade un 15.4 % de la disolución del reticulante mantenido a temperatura ambiente. Esta adición reduce la temperatura del reactor hasta un valor máximo de 105°C, deteniéndose la reacción.

Como se ha comentado anteriormente, el reticulante consiste en un isocianato bloqueado siguiendo la reacción de la figura 1.36. En esta figura se presenta la reacción de MDI (Metil-difenil-diisocianato). Una vez que en el horno de secado de la pintura se alcanzan los 160°C, esta reacción se invierte y se regenera el grupo isocianato para iniciar las reacciones de entrecruzamiento.

Es importante destacar, que en el momento de la adición no se produce reacción química alguna; la adición de la disolución del isocianato bloqueado únicamente sirve para reducir la temperatura en el reactor y detener así la reacción de alargamiento de la resina epoxi.

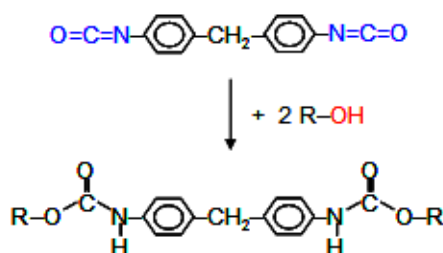


Figura 1.36. Bloqueo de isocianato

Reacción con aminas. [8], [9], [10], [12], [14], [15], [32], [65], [66], [67], [69], [70], [72], [73], [74], [75], [78], [79], [80], [81], [82], [98], [99], [100], [101], [102], [103], [104], [106], [107].

Recordando, el proceso de pintado por electrodeposición catódica requiere el movimiento de las partículas de pintura cargadas hacia el cátodo - polo negativo - dentro de un campo eléctrico. La carga de las partículas de pintura deberá ser, por tanto, positiva.

La posibilidad de que la pintura adquiriera una carga positiva se basa en disponer de un átomo que tenga tendencia a protonarse fácilmente, es decir, un átomo nucleófilo. Para este fin se introduce un átomo de nitrógeno. Da ahí la necesidad de que el polímero epoxi - modificado hasta ahora formado, reaccione con aminas primaria y secundaria cuya reacción se ilustra en la figura 1.37

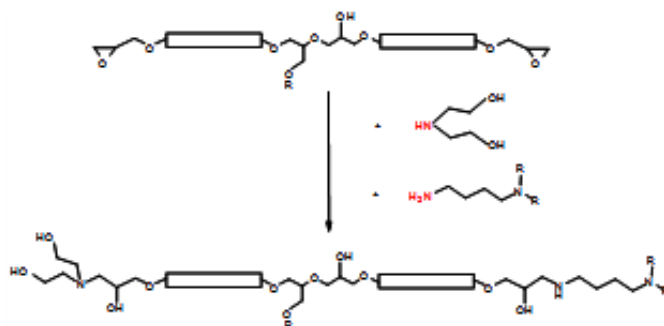
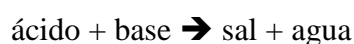


Figura 1.37 Reacción con aminas.

Neutralización [7], [8], [9], [10], [12], [14], [15], [32], [66], [69], [70], [72], [73], [74], [75], [78], [79], [98], [99], [101], [102], [103], [105], [106], [107]

El polímero sintetizado hasta este punto es puramente orgánico e insoluble en agua y se necesita uno que sea soluble o dispersable en agua, ya que la pintura es fundamentalmente al agua.

Este paso se consigue mediante la neutralización. Las aminas aportan todas ellas un cierto carácter básico al polímero con el que reaccionan. Por lo tanto, se puede utilizar es esquema conocido:



para lograr un polímero soluble o dispersable en agua. En esto consiste la neutralización y es lo que se logra en este paso de la síntesis.

El esquema de reacción se ilustra en la figura 1.38.

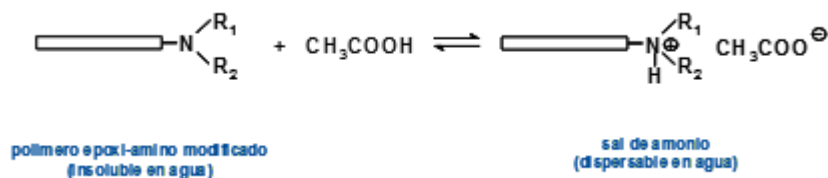


Figura 1.38. Neutralización.

Consiste en la reacción con un ácido orgánico débil del polímero modificado con amina. Esta reacción permite generar una sal de amonio cuaternario con lo que se alcanzan dos objetivos:

- Introducir una carga positiva en el polímero.
- Generar una sal soluble en agua.

Se parte de una estructura polimérica orgánica insoluble en agua. A medida que se adiciona ácido diluido en agua y avanza el grado de neutralización, se genera mayor número de grupos salinos – grupos amino protonados -. De esta manera, la cadena polimérica presenta componentes hidrófobos e hidrófilos y, por tanto, será incompatible con agua. En ausencia de otras fuerzas, la cadena polimérica y el agua tenderán a minimizar las interacciones entre ellos, generando la configuración que permite la mayor interacción resina – resina y agua – agua y la menor interacción agua – resina.

Los grupos salinos – grupos amina protonados – están cargados eléctricamente. Cargas eléctricas iguales se repelen y distintas se atraen. Por lo tanto, los grupos catiónicos cargados positivamente tienden a apartarse al máximo unos de otros, que, sin embargo, están fijados a la cadena polimérica. La tendencia de los grupos con igual carga a apartarse al máximo unos de otros por repulsión eléctrica resulta en la formación de micelas. La estructura micelar se ha mostrado ya anteriormente y ahora se repite debido a su importancia en la figura 1.39 [7], [35], [36], [37], [39], [40], [41], [60] .

Las micelas constan de un núcleo compacto de resina con los grupos salinos cargados positivamente en su superficie apuntando hacia la fase acuosa. Los contraiones ácidos cargados negativamente se encuentran en la fase acuosa dando lugar a una capa doble de cargas opuestas alrededor de la micela.

A medida que aumenta el grado de neutralización, es decir, aumenta el número de grupos amina protonados – aumenta la concentración de grupos salinos en el polímero -, aumenta la solubilidad del polímero en agua. En consecuencia, disminuye el tamaño de la micela, que es lo que se denomina tamaño de partícula en la figura 1.40.

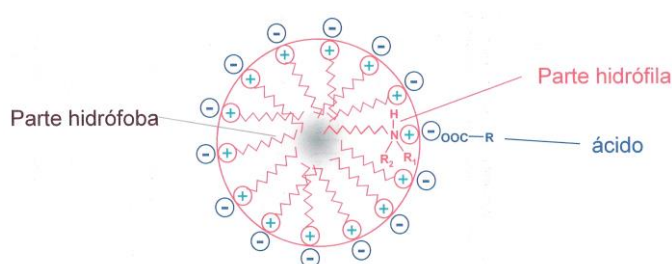


Figura 1.39. Estructura micelar.

Alcanzando el límite del 100% en el grado de neutralización, se obtiene una disolución del polímero en agua. Paralelamente, a medida que aumenta el grado de neutralización del polímero, aumenta de manera muy importante la viscosidad de la dispersión haciendo muy difícil su manipulación interna durante la producción. La mayor viscosidad de la dispersión también provoca que se reduzca el contenido en sólidos del propio baño de pintura en la instalación, ya que este se debe ajustar a una determinada viscosidad.

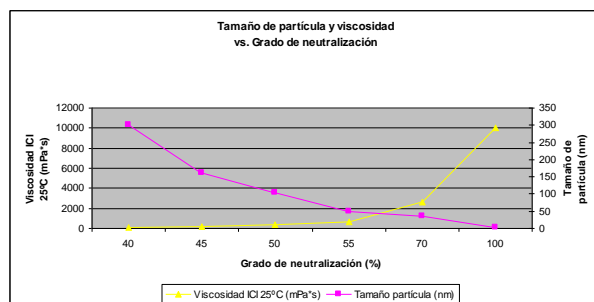


Figura 1.40. Efecto del grado de neutralización

El efecto del incremento de la viscosidad con el aumento del grado de neutralización se debe al hecho de que el polímero se vuelve más compatible con el agua que lo rodea y se hincha al penetrar el agua en su interior. La secuencia se puede seguir en las figuras 1.41, 1.42 y 1.43.

Punto de partida, Figura 1.41: el polímero es escasamente soluble en agua (el disolvente). Las moléculas están separadas y muy poca cantidad de agua ha penetrado en el interior.

Punto intermedio, Figura 1.42: la solubilidad del polímero en agua se ha incrementado con el grado creciente de neutralización y una mayor cantidad de agua ha penetrado su estructura interior. Esto hace aumentar su volumen, la distancia entre moléculas de polímero se reduce y, la movilidad de ellas entre sí disminuye, lo que implica un aumento de la viscosidad.

Fase final, Figura 1.43: la gran solubilidad del polímero en agua alcanzada al máximo grado de neutralización, ha provocado que el disolvente penetre en su gran mayoría en la estructura interna de los polímeros, aumentando correspondientemente su tamaño. Se entremezclan entre sí y su movilidad es aun más reducida; la viscosidad alcanza un máximo. Este efecto es el que se puede observar en la figura 1.43.

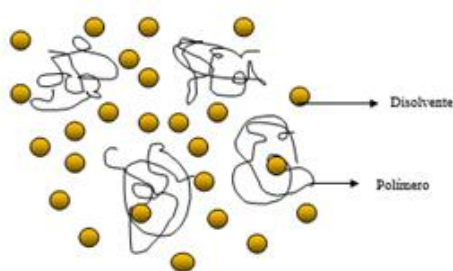


Figura 1.41 Hinchamiento del polímero. Fase inicial

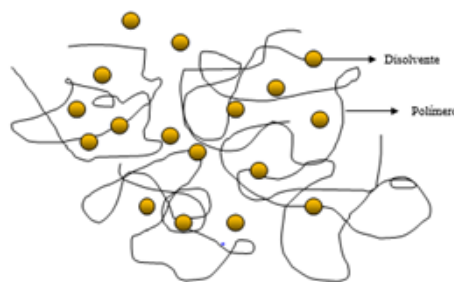


Figura 1.42 Hinchamiento del polímero. Fase intermedia

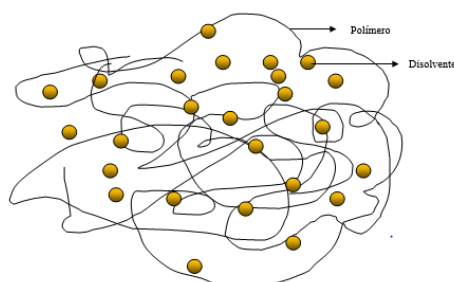


Figura 1.43 Hinchamiento del polímero. Punto final.

Como consecuencia de estos dos efectos contrapuestos, la tecnología se basa en una neutralización parcial del polímero buscando el punto de equilibrio entre la viscosidad máxima permitida para la dispersión del polímero y el tamaño de partícula más adecuado. Un tamaño de partícula demasiado grande tiene como consecuencia una película de pintura de mal aspecto superficial [122] y una inestabilidad de la propia dispersión de polímero, generándose precipitados [112].

Tal y como se comentará más adelante, la selección del ácido de neutralización es esencial para obtener el punto de equilibrio a diferentes valores de grado de neutralización.

Dosificación de aditivos.

Esta es la última etapa durante el proceso de producción y consiste, simplemente, en la adición de una serie de componentes necesarios para que la pintura presente las propiedades finales deseadas.

Los tipos de aditivos adicionados son:

- Humectantes
- Anti-cráter
- Antiespumantes

Todos tienen en común que las cantidades que intervienen son muy pequeñas y que su actividad la realizan a través de la reducción de la tensión superficial.

2.

OBJETIVOS

2.1 Objetivos del presente desarrollo

Los objetivos siguientes para este desarrollo se presentan en la tabla 2.1 comparativamente a los valores del producto actual:

	Producto actual	Objetivo
VOC (%)	10 (1)	1 a 2 (1)
NCO	TDI	Eliminar NCO tóxico
Tiempo de proceso (h)	50	-20%
Densidad de película seca (g/cm ³)	1,37	-20%
Pérdida en horno (%)	18 - 20	≤ 15
Coste de materia prima (€/kg)	0,981	-15%
Contenido en sólidos (%)	33	40

(1) Durante la fase de polimerización

Tabla 2.1 Status actual y objetivos

Es importante establecer una condición de contorno esencial a la hora de fijar el objetivo del contenido en VOC [63]: la reducción del contenido no es arbitraria, es decir, no se trata de simplemente reducir la cantidad. La condición de contorno establece que esta reducción debe ser tal que las instalaciones de los clientes no necesiten poner en funcionamiento los costosos equipos de incineración para cumplir con los límites de emisiones marcados por la legislación actual.

La lista de objetivos constituye un conjunto que no se puede abordar separadamente.

Los objetivos anteriores se abordan a partir de los siguientes puntos iniciales en cuanto a la composición misma:

- Reducción del valor del peso equivalente epoxi de corte en la reacción. de alargamiento de la resina epoxi.
- Selección de las aminas de reacción.
- Empleo de menor porcentaje de disolventes.
- Determinación del ácido de neutralización.
- Selección de la alternativa al TDI y de los agentes bloqueantes correspondientes.

De esta nueva composición, la utilización de menor cantidad de disolventes implica cambios en el proceso que también hay que resolver debido al aumento de la viscosidad de la resina durante la producción. Este aumento de viscosidad afecta de manera importante a la manipulación física de esta resina y a la gestión de la temperatura de la reacción química durante su producción.

Por otra parte, una menor utilización de disolventes es condición necesaria para reducir el tiempo de proceso al evitarse el paso del “stripping” que, según se muestra en la figura 1.33 supone prácticamente la mitad del tiempo de proceso total.

Finalmente, y no por ello menos importante, la reducción en el precio de materia prima significa que desde el inicio del desarrollo se deben planificar los ensayos utilizando aquellas que presenten ventajas económicas y eliminando las más costosas.

2.2 Vía de trabajo seleccionada.

La vía de trabajo seleccionada que permitirá cumplir con los objetivos planteados es la de reducir el peso equivalente epoxi final (EEW_f) del polímero epoxi para compensar el incremento de viscosidad inherente a la reducción del contenido en disolventes durante la fase de polimerización.

2.3 Cumplimiento ensayos químicos y mecánicos [61].

El producto final resultante de este desarrollo debe cumplir las condiciones impuestas por los clientes externos: su especificación, cuyo núcleo de ensayos lo forman los siguientes:

- Ensayo de adherencia. [132]
- Ensayo de golpeo. [108]
- Ensayo de embutición. [129]
- Ensayo de gravillonado + 700 horas niebla salina. [127], [124]
- Ensayo de gravillonado + 30 ciclos climáticos PV-1210. [127], [137]

2.4 Cumplimiento de ensayos de estabilidad [113]

Un apartado esencial en todo desarrollo en la industria de las pinturas es la estabilidad del nuevo producto, que debe ser, al menos, igual de estable que el de la tecnología existente.

En el caso de la laca de cataforesis, la estabilidad se debe comprobar en tres escenarios:

- * Estabilidad de la nueva laca en sí mismo
- * Estabilidad del baño formado con la laca recién desarrollada
- * Estabilidad de la aplicación

2.5 Puesta en producción a escala industrial

Finalmente, ningún desarrollo está acabado sin que se estudie y consiga su puesta en producción a la máxima escala industrial posible. En el presente caso, el tamaño de lote máximo a producir es de 30 T.

3. DESARROLLO Y PUESTA EN PRODUCCIÓN

3.1 Desarrollo de la composición

El desarrollo de la composición consta de varias etapas relacionadas con las diferentes reacciones químicas implicadas:

a.) Fase de alargamiento de la resina epoxi

- ➔ Selección de la composición de epoxi y mono/dialcohol.
- ➔ Selección del grado de polimerización a alcanzar.
- ➔ Selección de la cantidad de disolvente orgánico a añadir.

b.) Fase de reacción con aminas

- ➔ Selección de las aminas a utilizar.
- ➔ Determinar relación entre ellas

c.) Fase de neutralización

- ➔ Selección del tipo de ácido a utilizar.
- ➔ Selección del grado de neutralización.

d.) Fase de bloqueo del isocianato y selección de los agentes bloqueantes

- ➔ Sustitución del Toluendiisocianato (TDI)
- ➔ Selección de los agentes bloqueantes.

Una parte esencial de todo el trabajo del desarrollo lo constituye la aplicación de probetas con el objetivo de evaluar diferentes propiedades del producto. A este respecto, todas las aplicaciones - salvo que se indique expresamente lo contrario – se realizarán en las mismas condiciones:

- Tiempo de aplicación: 120 segundos
- Temperatura de aplicación: 32°C
- Tensión de aplicación: 220 V
- Tipo de probeta: Gardobond 26-S-60 OC

3.1.1. Fase a.) Alargamiento de la resina epoxi [3], [6], [14], [19], [20], [22], [23], [25], [26], [27], [29], [31], [66], [68], [69], [70], [72], [73], [74], [75], [78], [79], [98], [99], [101], [102], [103], [106], [107]

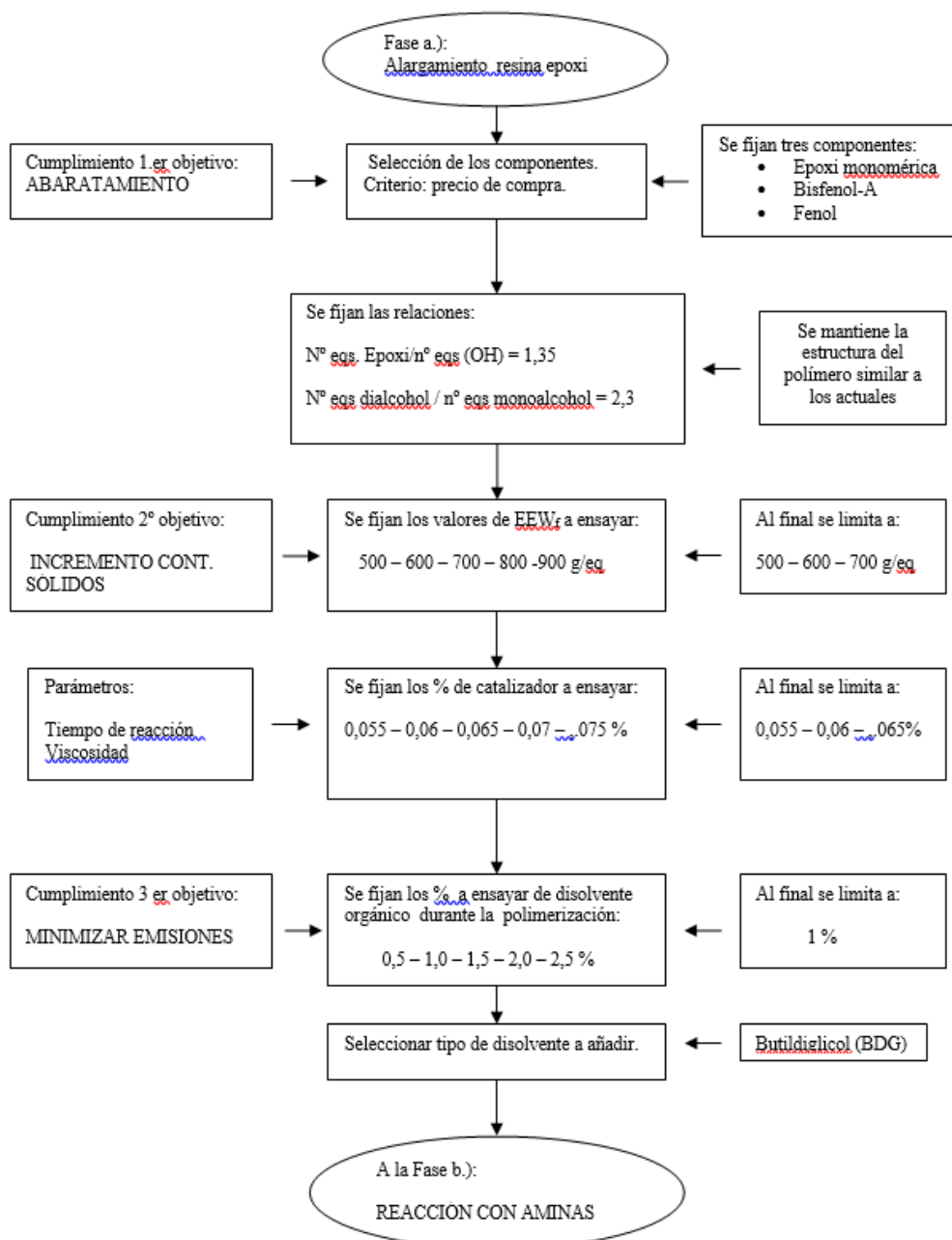
El alargamiento de la resina epoxi hasta alcanzar el valor deseado de EEW [117], se produce a través de la reacción de los grupos epoxi con mono- y dialcoholes, dando lugar al polímero base de la pintura líquida.

El proceso global de este apartado se muestra en el diagrama de flujo a continuación.

Respondiendo a uno de los objetivos de este desarrollo, el de reducir el coste de materia prima del producto, se seleccionan los componentes a reaccionar en función de su menor precio. En la tabla siguiente, los componentes del producto actual y, en rojo, aquellos que se van a eliminar desde el inicio de este desarrollo:

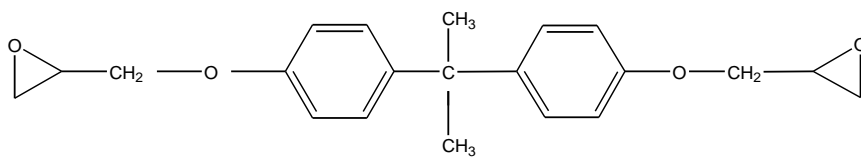
3. Desarrollo y Puesta en Producción

	Precio de compra (€/kg) [138]	Naturaleza química
Epoxi	1,69	Resina epoxi monomérica
Fenol	1,25	Monoalcohol
Dodecilfenol	3,31	Monoalcohol
Bisfenol-A	1,27	Dialcohol
Diol polimérico	4,23	Dialcohol



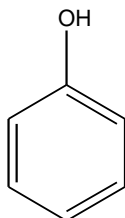
Los componentes de reacción son: [139]

- Epoxi monomérica:



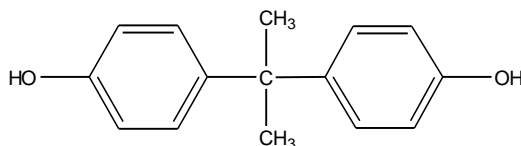
Peso equivalente (datos del proveedor)=186 g/eq

- Fenol:



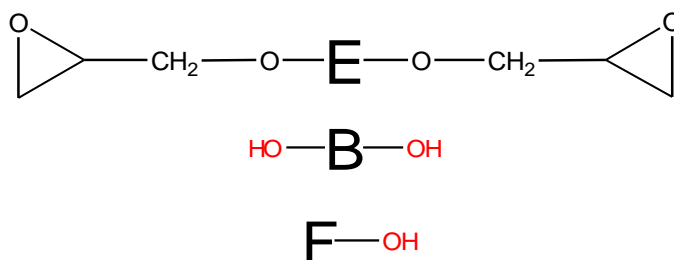
Peso molecular = 94 g/mol Peso equivalente = 94 g/eq.

- Bisfenol –A:



Peso molecular = 228 g/mol Peso equivalente = 114 g/eq.

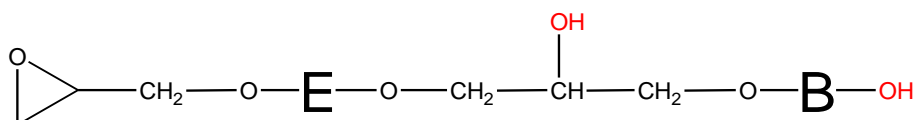
Con objeto de simplificar la presentación de las reacciones posibles, se introduce la siguiente notación para **Epoxi monomérica**, **Bisfenol-A** y **Fenol**, respectivamente:



A continuación, algunas reacciones posibles del proceso de alargamiento de la resina epoxi.

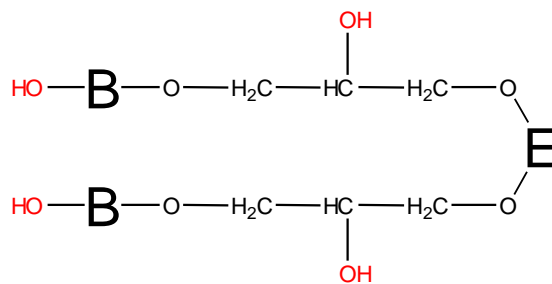
a.) Reacciones posibles de crecimiento lineal

a.1)



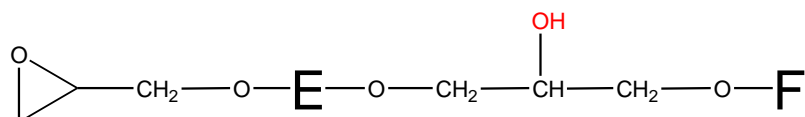
1 grupo **Epoxi** + 1 molécula de **Bisfenol –A**

a.2)



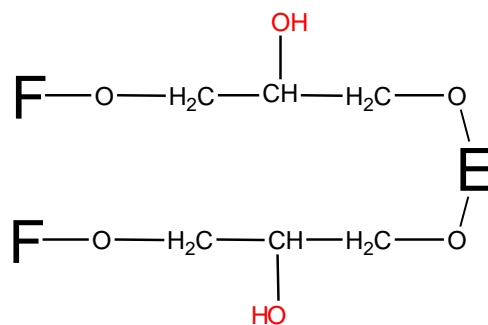
2 grupos **E**poxi + 2 moléculas de **B**isfenol-A

a.3)



1 grupo **E**poxi + 1 molécula de **F**enol

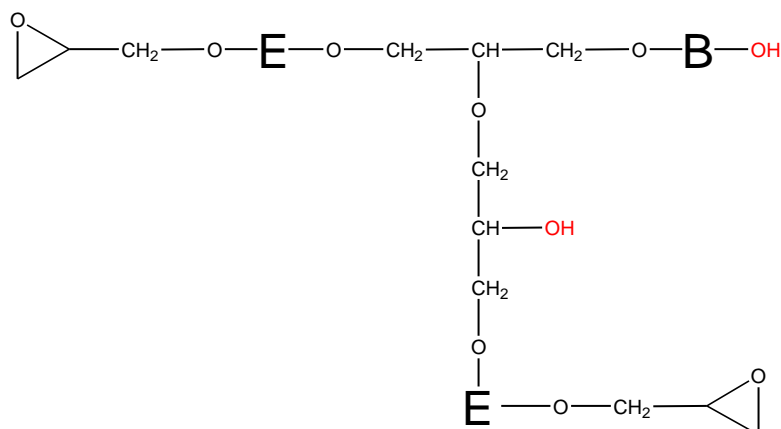
a.4)



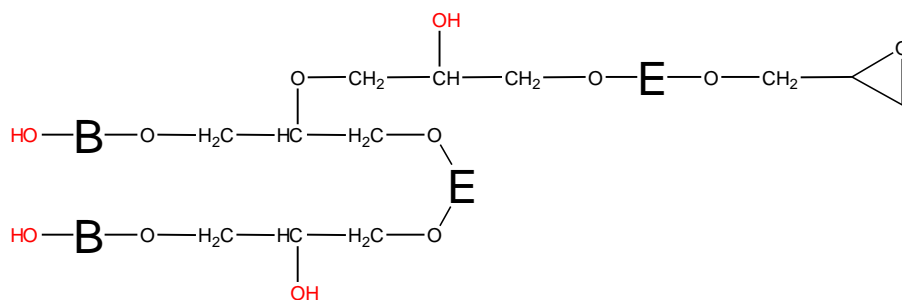
2 grupos **E**poxi + 2 moléculas de **F**enol

b.) Reacciones posibles de crecimiento ramificado

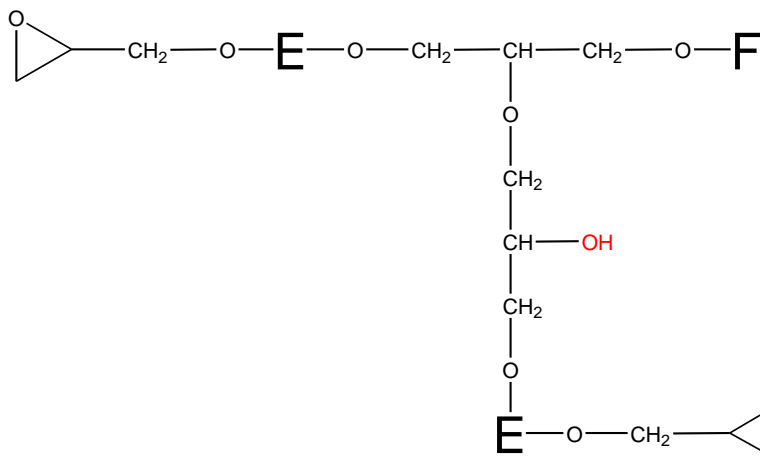
b.1)



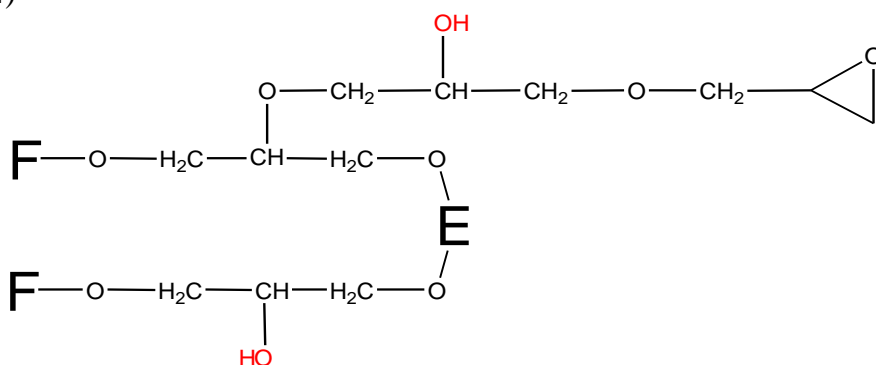
b.2)



b.3)



b.4)



Sólo se han indicado unas reacciones posibles. En cada grupo -OH (marcados en rojo) estas pueden proseguir, así como en los grupos epoxi terminales. Finalmente, se obtienen cadenas poliméricas, como las que se presentan, cualitativamente, en la figura 3.1.

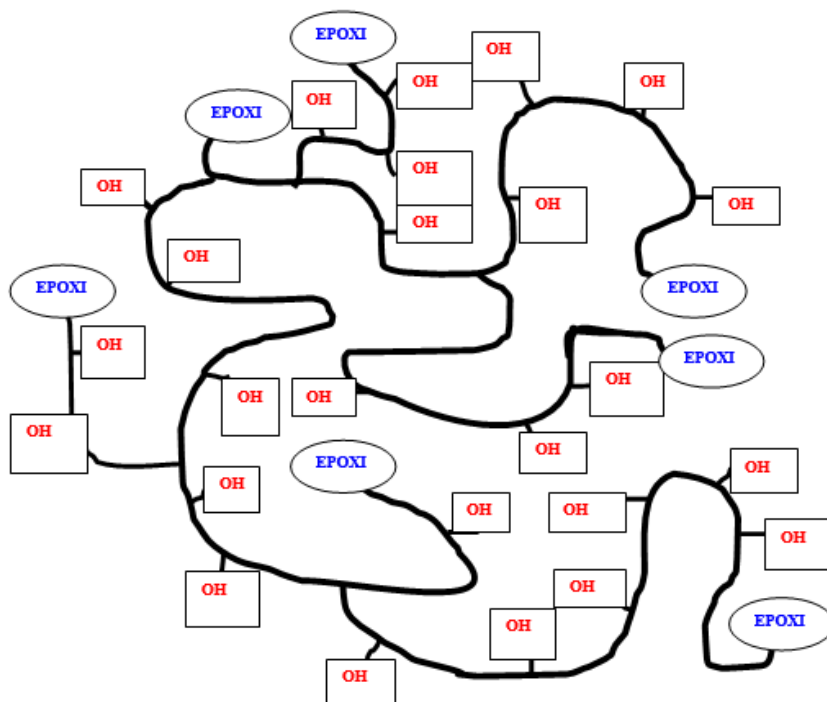


Figura 3.1. Cadena polimérica tras alargamiento epoxi.

Según se puede ver en dicha figura, en los extremos de las cadenas poliméricas existen grupos epoxi, dado que, una vez agotados todos los equivalentes $-OH$, aún quedan grupos epoxi libres, como se desprende de los cálculos realizados en el Anexo 1 y resumidos en la tabla 3.2.

En todas las reacciones anteriores se generan grupos $-OH$ secundarios en la cadena polimérica, responsables, posteriormente, de las reacciones de entrecruzamiento con el agente reticulante (isocianato).

En el capítulo 1.4 se ha comentado que, en el caso del producto actual, la polimerización de la resina epoxi se corta una vez alcanzado un valor de $EEW = 1000 \text{ g/eq}$.

La composición inicial en la tecnología actual se formula bajo las siguientes relaciones, sabiendo que se pretende obtener un EEW teórico final ligeramente mayor que el máximo a alcanzar en la práctica:

- Relación n° equivalentes epoxi / n° equivalentes ($-OH$) = 1,3 / 1
- Relación n° equivalentes dialcohol / n° equivalentes monoalcohol = 2,3 / 1

Estas relaciones arrojan un EEW final teórico de 1150 g/eq, ligeramente mayor que el del valor del punto de corte de aproximadamente 1000 g/eq.

A la vista de la vía de trabajo seleccionada y presentada en el capítulo 2.2, a saber, reducir el EEW_f del polímero epoxi, el rango de EEW_f a ensayar será entre 500 hasta 900 g/eq; se reajustan los cálculos para un EEW teórico final de aproximadamente 1000 g/eq. Cada valor individual se obtendrá deteniendo la reacción química en el momento en que la determinación del EEW dé el valor deseado.

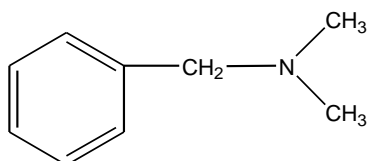
Todos los cálculos implicados en esta fase de polimerización de la resina epoxi, se han reunido en el Anexo 1.

Adicionalmente, se van a tener en cuenta las siguientes condiciones de cara a la planificación de los ensayos de polimerización:

- Mantenimiento de las relaciones de equivalentes:

** Dialcohol - monoalcohol → (2,3 : 1)

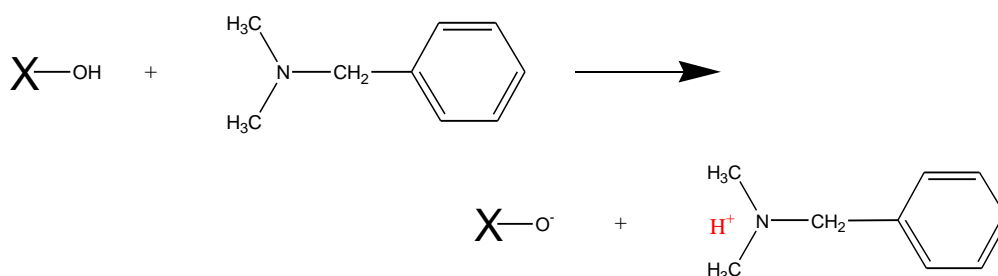
- Mantenimiento del catalizador de la reacción → Dimetil-bencilamina, cuya estructura se muestra a continuación, [6], [14], [27], [66], [68], [69], [70], [72], [73], [74], [75], [78], [79], [98], [99], [101], [102], [103], [106], [107], [139]



El mecanismo de actuación del catalizador lo componen los siguientes tres pasos:

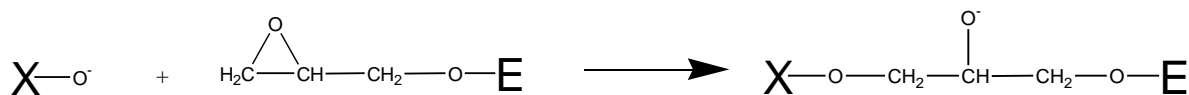
Paso 1.

Ataque nucleófilo del átomo de nitrógeno sobre el alcohol



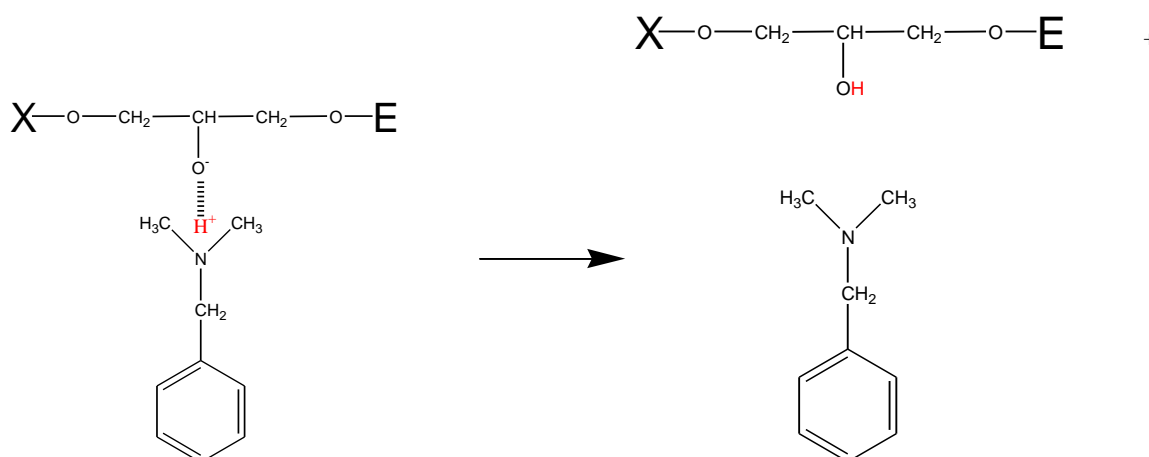
Paso 2.

Apertura del anillo oxirano por acción del ión alcohólico



Paso 3.

Regeneración del catalizador listo para repetir la acción sobre otra molécula de alcohol.



Las relaciones indicadas mantenidas durante la polimerización de la resina epoxi, aseguran que se mantiene el tipo y la estructura del polímero obtenido respecto de la tecnología conocida, conservando el mecanismo de reacción. Dado que la reacción epoxi – alcohol se lleva a cabo equivalente a equivalente, se mantiene la proporción de epoxi que reacciona.

Al objeto de establecer una composición epoxi – monoalcohol - dialcohol de arranque se parte de las relaciones fijadas según los cálculos del Anexo 1, mostradas en la tabla 3.1:

RELACIONES

Epoxi	70,0
Dialcohol	22,1
Monoalcohol	7,9
SUMA	100,00

Tabla 3.1. Relaciones de partida

La formulación de arranque – para 25 g de fase de polimerización - se puede ver en la tabla 3.2, donde se muestra, marcada como “ENSAYO INICIAL”,

COMPOSICIÓN INICIAL

	ENSAYO INICIAL
Epoxi (%)	17,5
Bisfenol-A (%)	5,5
Fenol (%)	2,0
C. en sólidos (%)	25,0
nº eq. Epoxi	0,09409
nº eq. Dialcohol	0,04825
nº eq. Monoalcohol	0,02128
Σ nº eq. -OH	0,08953
Σ nº eq. Epoxi tras la reacción	0,02456

(*) Suponiendo la reacción hasta reacción completa.

Tabla 3.2 Composiciones de partida epoxi- modo/dialcohol

Se elabora el siguiente plan de ensayos para la fase de polimerización de la resina epoxi o alargamiento de la resina epoxi aplicados a la composición inicial del “ENSAYO INICIAL”:

- Reacción hasta alcanzar cinco EEW (500 – 600 – 700 – 800 y 900 g/eq), combinados con
- Cinco niveles de catalizador 0,055 – 0,06 – 0,065 – 0,07 y 0,075 %)

Los EEW_f a alcanzar se han seleccionado de modo que recorran una amplia franja de valores inferiores a los de la tecnología actual. Por otra parte, los cinco niveles de catalizador se han seleccionado cubriendo por encima y por debajo el valor que interviene en la tecnología actual.

En esta serie de ensayos se determinarán los siguientes parámetros:

- Viscosidad (ICI a 125°C)
- Tiempo de reacción para alcanzar los EEW estipulados

El valor óptimo de EEW_f se seleccionará a partir de los resultados globales finales. En esta fase inicial se pretende únicamente obtener información básica del polímero obtenido.

La elevada viscosidad de estos polímeros obliga a su determinación a temperatura alta. Este parámetro es muy importante, ya que los equipos de producción disponen de una potencia de agitación limitada, pero, sin embargo, deben poder agitar los productos adecuadamente durante la producción, asegurando la mezcla uniforme y una gestión correcta de la refrigeración y calefacción.

Habida cuenta de la importancia que tiene la viscosidad en toda esta parte del desarrollo, en el Anexo-6 se describe este método de determinación de la viscosidad “ICI”.

Todos los ensayos se realizan en el Laboratorio de Desarrollo de Resinas bajo las mismas condiciones de:

- Tipo, tamaño y agitación del reactor.
- Sistema y secuencia de calentamiento y refrigeración.
- Tamaño de las muestras (3 kg).
- Lote de materias primas.

Los EEW reales alcanzados en los ensayos anteriores se presentan en la tabla 3.3; las viscosidades ICI 125°C (mPa*s) en la tabla 3.4 y, finalmente, los tiempos de reacción necesarios para alcanzar los valores de EEW prefijados, en la tabla 3.5. Gráficamente, se presentan estos datos en las figuras 3.2, 3.3 y 3.4, respectivamente.

Los resultados obtenidos permiten concluir:

- Los valores de la viscosidad aumentan para valores de EEW mayores. El crecimiento es prácticamente lineal. (Figura 3.3).
- Valores de viscosidad independientes del contenido en catalizador. (Figura 3.2)
- Tiempos de reacción necesarios crecientes para alcanzar valores de EEW mayores.
- Tiempos de reacción necesarios menores a medida que aumenta el contenido en catalizador para todos los valores de EEW.

Por el momento, la selección del valor EEW_f óptimo vendrá tras los resultados de ensayos posteriores.

EEW REALES ALCANZADOS

	Cat=0,055%	Cat=0,06%	Cat=0,065%	Cat=0,07%	Cat=0,075%
EEW objetivo =500g/eq	509	498	503	501	499
EEW objetivo =600g/eq	597	602	601	604	598
EEW objetivo =700g/eq	701	695	703	698	697
EEW objetivo =800g/eq	803	796	798	804	802
EEW objetivo =900g/eq	899	906	902	896	898

Tabla 3.3. Valores de EEW reales

Viscosidad ICI 125°C (mPa*s)

	EEW=500 g/eq	EEW=600 g/eq	EEW=700 g/eq	EEW=800 g/eq	EEW=900 g/eq
Cat=0,055%	325	355	405	430	485
Cat=0,06%	330	360	405	435	490
Cat=0,065%	325	350	410	435	485
Cat=0,07%	335	360	400	430	485
Cat=0,075%	330	355	410	430	485

Tabla 3.4. Datos de viscosidad ICI 125°C (mPa*s)

Tiempo de reacción hasta EEW (min)

	EEW=500 g/eq	EEW=600 g/eq	EEW=700 g/eq	EEW=800 g/eq	EEW=900 g/eq
Cat=0,055%	225	230	240	250	258
Cat=0,06%	216	224	230	238	245
Cat=0,065%	212	219	225	240	238
Cat=0,07%	208	214	217	227	233
Cat=0,075%	200	208	210	218	225

Tabla 3.5. Datos de tiempos de reacción (min)

Gráficamente, en las figuras a continuación:

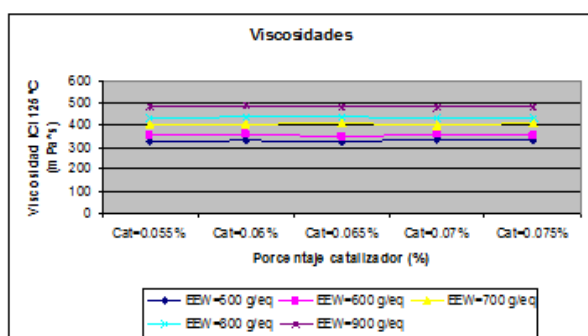


Figura 3.2. Gráfico viscosidad vs. porcentaje de catalizador

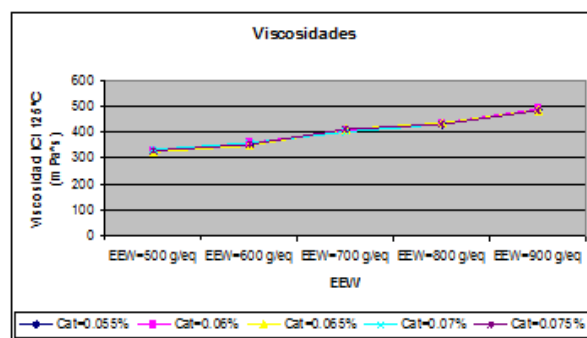


Figura 3.3 Gráfico viscosidad vs. valor de EEW

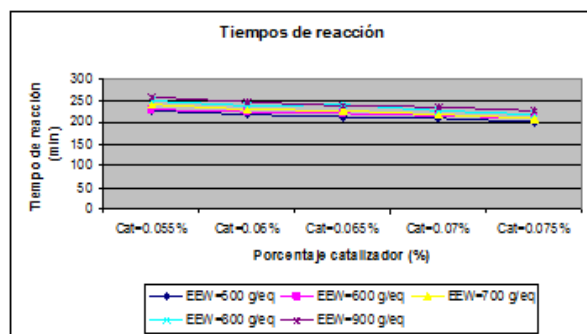


Figura 3.4 Gráfico tiempo de reacción vs. valor de EEW

Las viscosidades obtenidas durante esta serie de ensayos son muy altas, a pesar de que se determinan a 125°C. Estas dificultan el movimiento físico del polímero dentro del propio reactor y se ve limitada la capacidad de homogenización del producto polimerizado tanto en su composición como en la temperatura. Es, por tanto, necesario adicionar una cantidad de disolvente orgánico que reduzca la viscosidad facilitando la mezcla del producto en el reactor, favoreciendo que la composición y la temperatura sean más homogéneas.

A continuación, se trata de fijar el contenido máximo de disolvente orgánico durante la fase de polimerización de la resina epoxi. La legislación vigente, Directiva 1999/13/32 CE - figura 1.32 - fija para instalaciones de este tipo un límite de emisiones de 75 mg de C orgánico /Nm³ de aire emitido. Las autoridades responsables realizan mediciones en los focos de emisión – chimeneas – y determinan si cumple o no los límites marcados en la legislación vigente. Una instalación que no cumple con la legislación en cuestión de emisiones se ve obligada a realizar las modificaciones necesarias para poderla cumplir. Amén de las sanciones económicas que conlleva, el proceso puede desembocar en el cierre de la instalación. VOC [63], [64] es el acrónimo anglosajón de Volatile Organic Compounds (COV en castellano); se expresa como gr/l (ó % en masa) que se evapora del producto. El agua no se considera VOC.

Son necesarias dos consideraciones respecto de los VOC, como ya se ha indicado en el Resumen:

A.) Todos los VOC son disolventes, pero no todos los disolventes son VOC.

Estrictamente hablando, el Real Decreto 117/2003 define COV como “*todo compuesto orgánico que tenga a 293,15 K una presión de vapor de 0,01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso*”.

Para el caso de la industria de la pintura, los VOC consisten en los disolventes orgánicos que contienen. Particularmente, en este trabajo, se han considerado todos los disolventes orgánicos como VOC, con objeto de evaluar los resultados en las condiciones más desfavorables. Al final del desarrollo, en el Anexo 4 y, resumido, en la tabla 3.62, se realiza el cálculo preciso de las emisiones tomando en consideración la definición exacta de VOC y el incremento de relación laca/pasta.

B.) En el caso de la laca de cataforesis, los VOC provienen de dos partes: de la fase de polimerización y de los agentes bloqueantes. Es por esta razón por la cual en los valores de VOC del producto actual se indica “10 + 10%”; 10% provienen de la fase de polimerización y el otro 10% de agentes bloqueantes. Estos últimos, estrictamente hablando, no son VOC ya que están reaccionados químicamente con el isocianato, pero contribuyen de manera importante a las emisiones finales sujetas a medición y legislación. Según se ha mencionado en el capítulo 1.4.1, la reacción de bloqueo es reversible con la temperatura y, efectivamente, se liberan estos agentes bloqueantes en el horno durante la fase de secado y reticulación de la pintura. Por este motivo se han incluido en la lista de los datos de partida el valor de esta componente: 10%.

. Conociendo el valor límite legal, se calculan la situación de partida en tema de emisiones y una serie de escenarios teóricos en función de cantidades variables de VOC que se pudiera utilizar. Esto permite simular el rango de VOC que se puede llegar a utilizar.

En el caso de una instalación típica del sector del automóvil que consume 2300 T de pintura al año con una relación laca : pasta = 3 : 1 a 3 turnos y trabajando 240 días al año se muestra en el Anexo 4.

En la tabla 3.6 se presentan los resultados de la situación de partida

CÁLCULO DE EMISIONES; SITUACIÓN DE PARTIDA						
Consumo pintura anual	2300 T	x 15,5% VOC =	356,5 T VOC			
Consumo disolvente anual	20 T	x 100% VOC =	20 T VOC			
		Total VOC anual	376,5 T			
				Si el contenido en C orgánico de VOC		
				60%	70%	
				226 T	264 T	de C orgánico
Horas trabajadas anuales	5760					
Emisión C orgánico/ hora				39,2 kg/h	45,8 Kg/h	
Aporte de aire fresco al horno	475000 m3/h					
Emisiones C orgánico /Nm3				82,5 mg/Nm3	96,4 mg/Nm3	
Límite legal				75 mg/Nm3		

Tabla 3.6 Cálculo VOC, situación de partida.

En dicha tabla se aprecia que las emisiones superan el límite legal, por lo que debe poner en marcha un procedimiento de reducción de dichas emisiones. En el caso que ocupa, la medida implementada es la incineración catalítica.

El objetivo de reducción de VOC planteado se refiere únicamente al porcentaje durante la fase de polimerización de la laca de cataforesis. Adicionalmente, se generará una segunda reducción al optimizar los agentes bloqueantes, que reducirán su aportación del 10% al 4% (Capítulo 3.1.4).

De la misma manera, en la tabla 3.7 se presenta el cálculo teórico para contenidos en VOC durante la fase de polimerización del 0,5 al 2,5%. Un código de colores muestra las alternativas factibles – verdes- las límite –naranja – y las inaceptables – rojo-.

CÁLCULO DE EMISIONES SEGÚN % DISOLVENTE EN POLIMERIZACIÓN DE RESINA EPOXI										
Disolvente añadido en laca (%) (Polimerización epoxi)	0.5		1.0		1.5		2.0		2.5	
Agente bloqueante (%) (Bloqueo isocianato)	10	13	10	13	10	13	10	13	10	13
VOC laca (%)	10.5	13.5	11.0	14.0	11.5	14.5	12.0	15.0	12.5	15.5
VOC de la pintura (%) (1)	8.4	10.6	8.8	11.0	9.1	11.4	9.5	11.8	9.9	12.1
VOC pintura anual (T) (2300 T consumo pintura anual)	193.2	243.8	202.4	253.0	209.3	262.2	218.5	271.4	227.7	278.3
VOC disolvente anual (T)	20									
VOC Total anual (T)	213.2	263.8	222.4	273.0	229.3	282.2	238.5	291.4	247.7	298.3
C orgánico de VOC anual (T) (Suponiendo un 60 - 70% de C orgánico)	127.9 - 149.2	158.3 - 184.7	133.4 - 155.7	163.8 - 191.1	137.6 - 160.5	169.3 - 197.5	143.1 - 167.0	174.8 - 204.0	148.6 - 173.4	179.0 - 208.8
C orgánico (kg/h) (5760 horas laborales anualmente)	22.2 - 25.9	27.5 - 32.1	23.2 - 27.0	28.4 - 33.2	23.9 - 27.9	29.4 - 34.3	24.8 - 29.0	30.3 - 35.4	25.8 - 30.1	31.1 - 36.3
mg C orgánico /Nm3 aire emitido (475000 m3/h de aporte aire fresco)	46.7 - 54.5	57.9 - 67.6	48.8 - 56.8	59.8 - 69.9	50.3 - 58.7	61.9 - 72.2	52.2 - 61.1	63.8 - 74.5	54.3 - 63.4	65.5 - 76.4

Tabla 3.7. Cálculo emisiones según porcentaje disolventes en polimerización resina epox

Se debe recordar la condición de contorno esencial para el objetivo de la reducción del contenido en VOC: el contenido máximo en disolvente orgánico será aquel que permita no tener que mantener en funcionamiento el equipo incineración y seguir cumpliendo con la legislación vigente.

De las consideraciones anteriores se desprende, que la cantidad de disolvente orgánico que se puede adicionar en la fase de alargamiento de la resina epoxi puede variar entre 0,5% y 2,0%. En estas condiciones se puede desconectar el proceso de incineración.

Con objeto de poder determinar con mayor precisión el porcentaje de disolvente a utilizar en esta fase inicial de la reacción se plantan los siguientes ensayos. Polimerizaciones hasta:

- EEW de 500, 700 y 900 g/eq, combinadas, en cada caso con,
- Contenidos de catalizador de 0,055% - 0,065% y 0,075% y
- Adiciones de disolvente orgánico de 0% - 0,5% - 1,0% y 1,5%.

En todos estos ensayos se determinará:

- Viscosidad (ICI a 125°C)
- Tiempo de reacción para alcanzar EEW de 500, 700 y 900 g/eq.

Análogamente a lo que se ha indicado para la serie de ensayos anterior, en esta también se han mantenido las mismas condiciones de ensayo y control. Todos los ensayos se realizan en el Laboratorio de Desarrollo de Resinas bajo las mismas condiciones de:

- Tipo, tamaño y agitación del reactor.
- Sistema y secuencia de calentamiento y refrigeración.
- Tamaño de las muestras (3 kg).
- Lote de materias primas.

La hipótesis que subyace a esta serie de ensayos consiste en que el contenido en disolvente orgánico únicamente debe influir en la viscosidad del polímero final. No debe tener influencia sobre el tipo de polímero obtenido ni sobre el tiempo de reacción necesario hasta alcanzar los valores de EEW

prefijados. Esto permite fijar una versión reducida del plan de ensayos mencionado anteriormente (5 EEW finales combinados con 5 niveles de catalizador), cubriendo, sin embargo, los rangos para los valores de ambos. Los valores reales de EEW alcanzados en cada caso se muestran a continuación en las tablas 3.8, 3.9 y 3.10.

	EEW objetivo =500g/eq		
	Cat=0.055%	Cat=0.065%	Cat=0.075%
Disolvente=0.0%	497	499	503
Disolvente=0.5%	503	501	495
Disolvente=1.0%	498	504	496
Disolvente=1.5%	496	502	498

Tabla 3.8. EEW reales para EEW objetivo =500 g/eq

	EEW objetivo =700g/eq		
	Cat=0.055%	Cat=0.065%	Cat=0.075%
Disolvente=0,0%	705	697	702
Disolvente=0,5%	702	704	705
Disolvente=1,0%	699	696	701
Disolvente=1,5%	701	698	706

Tabla 3.9. EEW reales para EEW objetivo =600 g/eq

	EEW objetivo =900g/eq		
	Cat=0.055%	Cat=0.065%	Cat=0.075%
Disolvente=0,0%	900	897	904
Disolvente=0,5%	899	897	901
Disolvente=1,0%	895	905	896
Disolvente=1,5%	896	902	895

Tabla 3.10. EEW reales para EEW objetivo =900 g/eq

En las tablas 3.11, 3.12 y 3.13 los datos de viscosidad para EEW=500, 700 y 900 g/eq a diferentes porcentajes de disolvente orgánico añadido y a tres niveles de catalización.

EEW=500 g/eq
Viscosidad ICI 125°C (mPa*s)

	% Disolvente adicionado			
	0,0	0,5	1,0	1,5
Cat=0,055%	325	180	100	85
Cat=0,065%	330	180	110	90
Cat=0,075%	335	190	105	85

Tabla 3.11. Viscosidades EEW=500 g/eq

EEW=700 g/eq
Viscosidad ICI 125°C (mPa*s)

	% Disolvente adicionado			
	0,0	0,5	1,0	1,5
Cat=0,055%	400	270	185	145
Cat=0,065%	405	290	170	145
Cat=0,075%	415	295	180	155

Tabla3.12. Viscosidades EEW=700 g/eq

EEW=900 g/eq
Viscosidad ICI 125°C (mPa*s)

	% Disolvente adicionado			
	0,0	0,5	1,0	1,5
Cat=0,055%	490	335	210	195
Cat=0,065%	480	340	240	200
Cat=0,075%	490	380	255	210

Tabla 3.13. Viscosidades EEW=900 g/eq

Gráficamente, los datos anteriores en las figuras 3.5, 3.6 y 3.7, respectivamente.

3. Desarrollo y Puesta en Producción

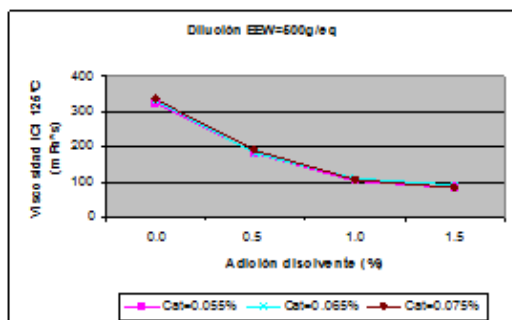


Figura 3.5. Gráfica datos tabla 3.11

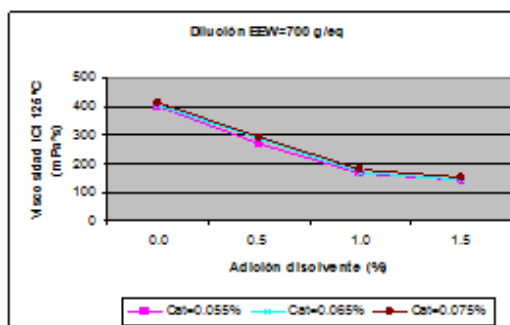


Figura 3.6. Gráfica datos tabla 3.12

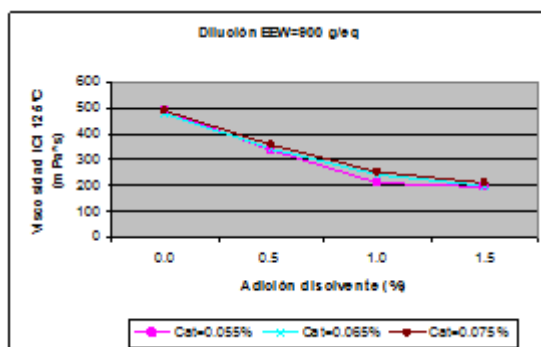


Figura 3.7. Gráfica datos tabla 3.13

A continuación, se muestran los resultados de los tiempos de reacción necesarios para alcanzar los distintos EEW (500, 700 y 900 g/eq), en función del porcentaje de disolvente orgánico adicionado y del nivel de catalizador; tablas 3.14, 3.15 y 3.16

EEW=500 g/eq				
Tiempo de reacción (min)	% Disolvente adicionado			
	0,0	0,5	1,0	1,5
Cat=0,055%	220	226	219	223
Cat=0,065%	209	210	208	210
Cat=0,075%	198	196	203	202

Tabla 3.14. Tiempo de reacción hasta EEW=500 g/eq

EEW=700 g/eq				
Tiempo de reacción (min)	% Disolvente adicionado			
	0,0	0,5	1,0	1,5
Cat=0,055%	238	235	239	242
Cat=0,065%	225	222	218	226
Cat=0,075%	208	207	205	211

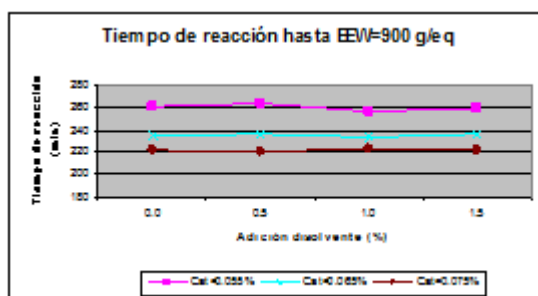
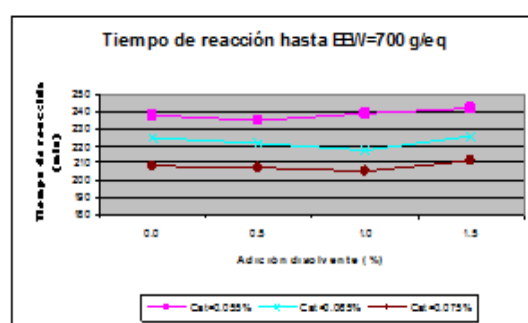
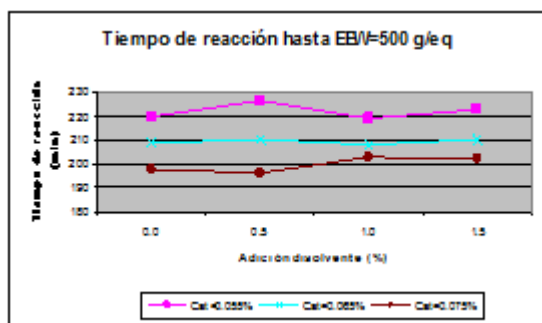
Tabla 3.15. Tiempo de reacción hasta EEW=700 g/eq

EEW=900 g/eq				
Tiempo de reacción (min)	% Disolvente adicionado			
	0,0	0,5	1,0	1,5
Cat=0,055%	281	284	257	259
Cat=0,065%	235	236	233	237
Cat=0,075%	222	221	224	222

Tabla 3.16. Tiempo de reacción hasta EEW=900 g/eq.

3. Desarrollo y Puesta en Producción

Gráficamente, los datos anteriores en las figuras 3.8, 3.9 y 3.10, respectivamente.



Con el fin de analizar la posible influencia de la cantidad de disolvente adicionado y/o de la cantidad de catalizador durante la polimerización de la resina epoxi, se realizan determinaciones de M_n , M_w y del valor de la polidispersidad de los polímeros obtenidos. En las tablas 3.17, 3.18 y 3.19 los datos de M_n , M_w y PD para las polimerizaciones hasta EEW=500, 700 y 900 g/eq.

EEW= 500g/eq

Adición de disolvente	Cat. = 0,055%			Cat. = 0,065%			Cat. = 0,075%		
	Mn	Mw	PD	Mn	Mw	PD	Mn	Mw	PD
0,0%	1350	3280	2,43	1280	3330	2,6	1410	3810	2,7
0,5%	1250	2975	2,38	1330	3485	2,62	1390	3795	2,73
1,0%	1305	3185	2,44	1350	3485	2,58	1290	3560	2,76
1,5%	1260	3025	2,4	1290	3380	2,62	1320	3695	2,8
Promedio	1291	3116	2,41	1313	3420	2,61	1352	3715	2,75

Tabla 3.17. Datos para polimerización hasta EEW=500 g/eq

EEW= 700g/eq

Adición de disolvente	Cat. = 0,055%			Cat. = 0,065%			Cat. = 0,075%		
	Mn	Mw	PD	Mn	Mw	PD	Mn	Mw	PD
0.0%	1940	4755	2,45	1870	4730	2,53	1930	5170	2,68
0.5%	1910	4700	2,46	1970	5065	2,57	1890	5105	2,7
1.0%	1870	4505	2,41	1880	4890	2,6	1920	5165	2,69
1.5%	1960	4685	2,39	1870	4845	2,59	1930	5230	2,71
Promedio	1920	4661	2,43	1898	4883	2,57	1918	5168	2,7

Tabla 3.18. Datos para polimerización hasta EEW=700 g/eq

EEW= 900g/eq

Adición de disolvente	Cat. = 0,55%			Cat. = 0,065%			Cat. = 0,075%		
	Mn	Mw	PD	Mn	Mw	PD	Mn	Mw	PD
0.0%	2580	6400	2,48	2510	6375	2,54	2550	6810	2,67
0.5%	2490	6250	2,51	2530	6460	2,55	2480	6695	2,7
1.0%	2600	6320	2,43	2590	6630	2,56	2490	6700	2,69
1.5%	2610	6395	2,45	2470	6275	2,54	2550	6910	2,71
Promedio	2570	6341	2,47	2525	6433	2,55	2518	6779	2,69

Tabla 3.19. Datos para polimerización hasta EEW=900 g/eq

Los resultados de esta última serie de ensayos confirman, efectivamente, la hipótesis que se formuló al comienzo de la misma, a saber:

- El contenido en disolvente sólo influye reduciendo la viscosidad en cada caso.
- El contenido en disolvente no influye en el tiempo de polimerización necesario para alcanzar los valores respectivos de EEW.
- El contenido en disolvente no afecta al polímero obtenido, ya que los valores para M_n , M_w y PD son similares entre sí.
- El aumento del porcentaje de catalizador hace aumentar ligeramente la polidispersidad, aunque los parámetros obtenidos implican mínimas diferencias entre los polímeros obtenidos.

Al objeto de obtener una formulación con el menor coste de materia prima posible, los ensayos muestran que el contenido en catalizador se puede acotar entre 0,055% y 0,065%.

Igualmente, según las propias gráficas de viscosidad (figuras 3.5, 3.6 y 3.7) se observa que es la adición del 1% de disolvente la que provoca una caída de la viscosidad más acusada y se conserva la posibilidad de desconexión del sistema de incineración debido a los grandes ahorros que implica, según se ha calculado anteriormente.

Cerrado el estudio de la polimerización de la resina epoxi –fase a.) - se aborda la fase b.): “reacción con aminas”.

Según la experiencia acumulada, en esta fase, la viscosidad alcanza valores que multiplican por 3 e, incluso, por 5 los obtenidos en la fase anterior. Recuperando los datos de viscosidad presentados en las tablas 3.11, 3.12 y 3.13, se puede realizar la siguiente extrapolación inicial en la tabla 3.20:

EXTRAPOLACIÓN DATOS VISCOSIDAD TRAS REACCIÓN CON AMINAS

	EEW=500 g/eq		EEW=700 g/eq		EEW=900 g/eq	
	x 3	x 5	x 3	x 5	x 3	x 5
Viscosidad ICI 125°C alargamiento epoxi						
	100 mPa*s		165 mPa*s		210 mPa*s	
Viscosidad ICI 125°C tras reacción con aminas	300 mPa*s	500 mPa*s	495 mPa*s	825 mPa*s	630 mPa*s	1050 mPa*s

Tabla 3.20. Extrapolación viscosidad reacción con aminas

El conocimiento de los medios de producción instalados indica que, a partir de viscosidades ICI 125°C de 500 – 550 mPa*s, la agitación se ve seriamente dificultada, lo que, durante la producción puede impedir o hacer peligrar conseguir:

- Una homogeneidad perfecta en la composición del polímero en el reactor.
- Una homogeneidad de la temperatura en todo el volumen del reactor.

Durante estas pruebas de laboratorio a escala reducida, estas dificultades se compensan aumentando la velocidad de agitación, pero esta es una medida que no se puede aplicar en la producción, donde los agitadores no disponen de variadores de velocidad. En la propia tabla 3.20 se incluye un código de color para los valores de viscosidad que serían aceptable, cuales no y los casos dudosos.

Como resultado de estas series de ensayos y de las consideraciones anteriores, se obtienen tres conclusiones importantes obtenidas de la fase a.) - de la polimerización de la resina epoxi -:

- **Adición de 1% de disolvente orgánico.**
- **Valores de EEW de 500 a 700 g/eq.**
- **Contenido en catalizador entre 0.055 y 0.065%**

En este punto, no se puede seleccionar más precisamente ni el valor de EEW_f , ni el del contenido en catalizador; sus valores se fijarán en ensayos posteriores.

En cuanto al disolvente orgánico, su naturaleza debe cumplir una serie de requisitos:

- Buen disolvente para sistemas orgánicos y epoxi en particular.
- Punto de ebullición alto.
- Solubilidad alta en agua.
- Industrialmente asequible.
- Manejo seguro en producción.
- Económicamente asequible.

Estas premisas aseguran una compatibilidad buena con el sistema epoxi en reacción, que permanece en el sistema y no se evapora a las temperaturas resultantes durante la polimerización y que, en la pintura final, que contiene mayoritariamente agua, no se producen incompatibilidades.

El disolvente, de uso común en pinturas, que cumple las condiciones anteriores es el **butildiglicol (BDG en adelante)**.

3.1.2 Fase b.) Reacción con aminas [3], [6], [14], [19], [20], [22], [23], [25], [26], [27], [29], [31], [62], [65], [66], [67], [69], [70], [72], [73], [74], [75], [76], [78], [79], [80], [81], [82], [88], [98], [99], [100], [101], [102], [103], [106], [107]

Este paso consiste en la reacción de los grupos epoxi sin reaccionar con aminas, incorporando a la cadena polimérica grupos nucleófilos amina, $-N-R_2$, necesarios para su posterior protonación. Las aminas a emplear pueden ser primarias o secundarias y deben ser solubles en agua, es decir, preferentemente de bajo peso molecular. Adicionalmente, las aminas deben ser:

- Industrialmente asequibles.
- Manejo seguro en producción.
- Económicamente viables.

Por tipos de amina:

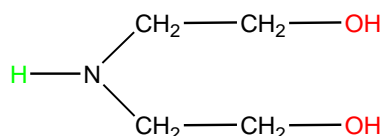
- Mono o dialquilaminas
- Alcoholaminas
- Diaminoalquilaminas

Las aminas con menos de cinco átomos de carbono son miscibles o muy solubles en agua. Otras aminas disponibles como Metilamina, Etilamina, Propilamina, Butilamina, Dipropilamina, Dietilamina, Dimetilamina presentan, todas ellas, una problemática importante para el manejo seguro durante la producción: sus puntos de inflamación son muy bajos – incluso $< 0^{\circ}\text{C}$ – lo que las convierte en extremadamente peligrosas de manejar y manipular. Algunas, como es el caso de la metilamina y la dimetilamina son gases inflamables. Finalmente, la disponibilidad a nivel industrial de otras aminas de bajo peso molecular es limitada y no puede basarse en ellas un suministro de cantidades elevadas de una forma fiable y continua

Los pasos del desarrollo que se llevan a cabo en esta parte están esquematizados en el diagrama de la página siguiente.

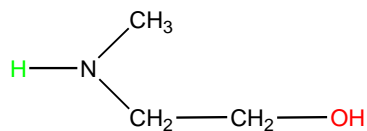
Siguiendo los criterios anteriores, se han seleccionado las aminas [139]:

a.) Dietanolamina:



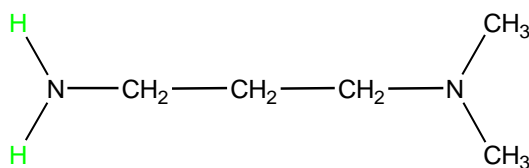
Peso molecular: 105 g/mol. Peso equivalente (amina)= 105 g/eq

b.) Metiletanolamina:

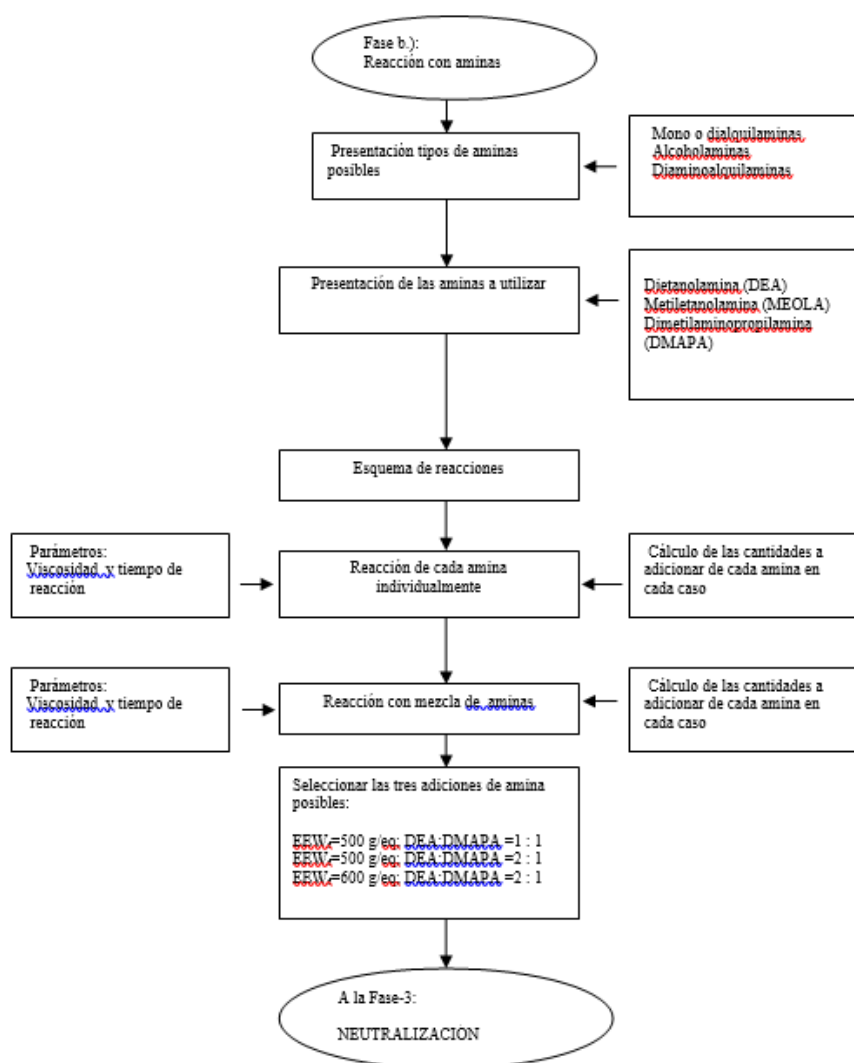


Peso molecular: 75 g/mol Peso equivalente (amina): 75 g/eq.

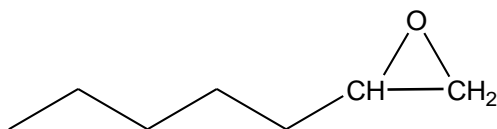
c.) Dimetilaminopropilamina:



Peso molecular: 102 g/mol Peso equivalente: 51g/eq

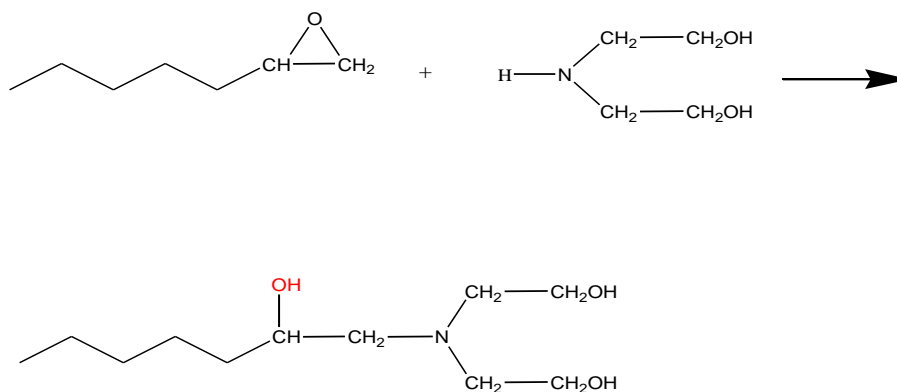


La reacción principal entre la resina epoxi y las aminas se produce entre el grupo oxirano y los átomos de hidrógeno del grupo amina. Al objeto de simplificar, se representará el polímero epoxi global como sigue:

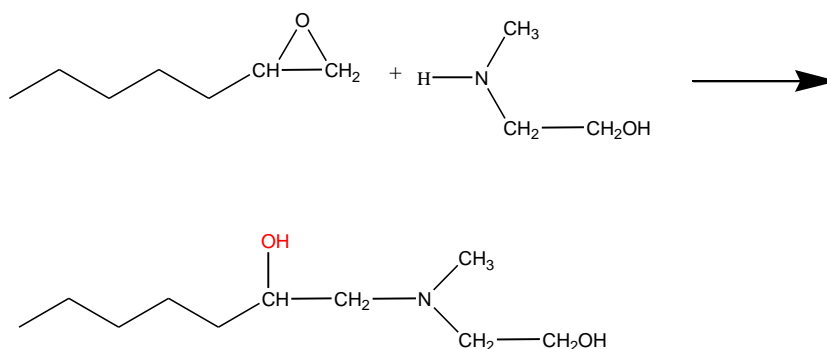


La línea quebrada representa la cadena polimérica restante.

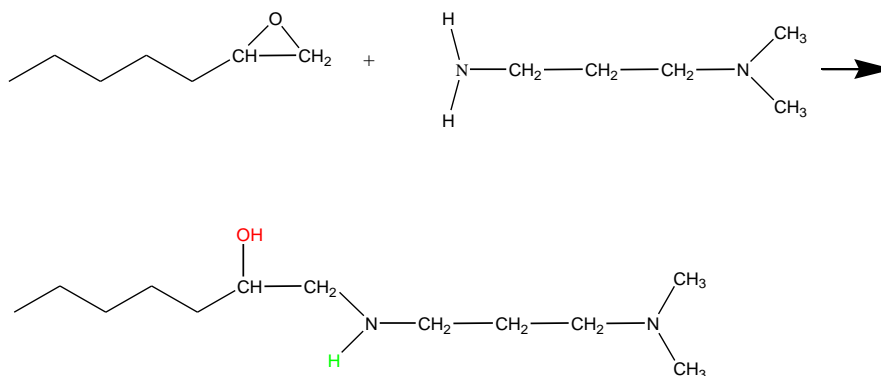
Reacción con dietanolamina:



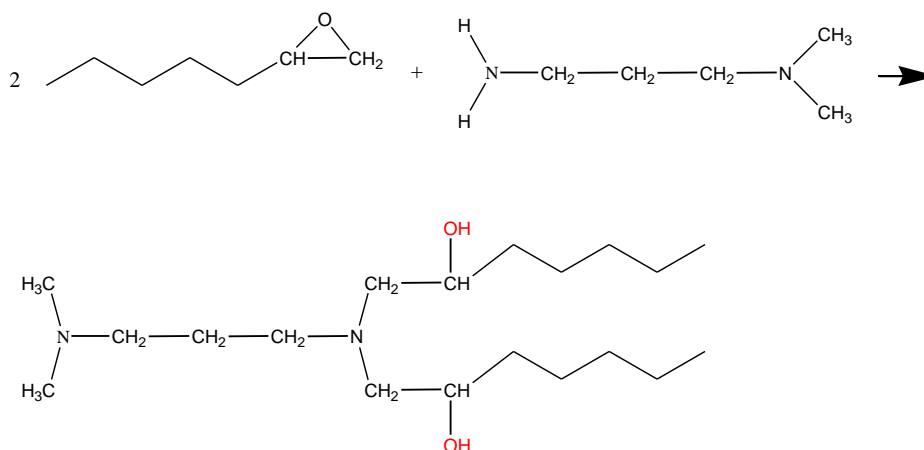
Reacción con metiletanolamina:



Reacción con dimetilaminopropilamina:



A su vez, a través de los dos átomos de hidrógeno:

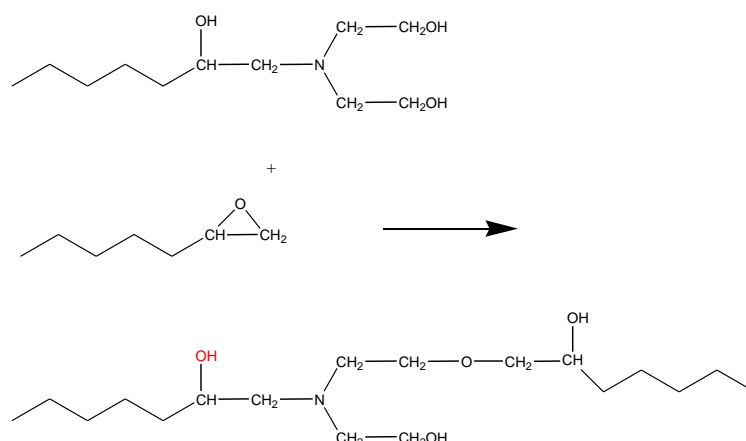


Otras reacciones posibles:

- Entre los grupos -OH de las alcoholaminas y los grupos oxirano de la resina epoxi
- Entre los grupos -OH secundarios de la resina epoxi y los átomos de hidrógeno de las aminas.

Como ejemplo: reacción a través de los grupos -OH de la dietanolamina,

A través de un grupo -OH :



Las reacciones anteriores solamente son una muestra de las posibilidades existentes. Asimismo, se pueden producir reacciones a través de los grupos -OH (marcados en rojo), creados durante las propias reacciones, bien durante la polimerización de la resina epoxi, bien durante la reacción con las aminas.

Todas estas reacciones generan estructuras más voluminosas que, en consecuencia, aumentarán la viscosidad del polímero resultante. Como ya se ha mencionado, la viscosidad es un parámetro muy importante, ya que es un factor limitante para la capacidad de agitación durante la producción del polímero en las instalaciones industriales. La trascendencia de una agitación suficiente se pone de manifiesto considerando que los reactores de producción presentan un volumen de, aproximadamente, 30 m^3 . Es imprescindible, que todo el producto en el interior del reactor presente idéntica composición. De esta labor se encarga la agitación. Durante la reacción existen fases de calentamiento y de enfriamiento del producto. Los reactores en los que se realizan las polimerizaciones disponen de

un circuito en su contorno por la que se hace circular fluido a una temperatura adecuada al momento de la reacción. Como en toda reacción química, para obtener el polímero con las características homogéneas deseadas es imprescindible que la temperatura sea muy similar en todo el volumen de la reacción. Si la viscosidad del polímero en el reactor supera un cierto valor, la agitación no consigue distribuir de forma uniforme el calor/frío y el proceso puede tornarse no controlable.

Lógicamente, el valor límite para la viscosidad a partir del cual la agitación ya no es efectiva, depende de las instalaciones industriales de que se disponga.

Recordando los datos aportados en la tabla 2 del Anexo 1, al final de la reacción de alargamiento de la resina epoxi quedarán los siguientes equivalentes epoxi sin reaccionar, según el valor del EEW_f alcanzado:

$EEW_f = 500$	→ n° equivalentes epoxi sin reaccionar = 0,05
$EEW_f = 600$	→ n° equivalentes epoxi sin reaccionar = 0,04167
$EEW_f = 700$	→ n° equivalentes epoxi sin reaccionar = 0,03571
$EEW_f = 800$	→ n° equivalentes epoxi sin reaccionar = 0,03125
$EEW_f = 900$	→ n° equivalentes epoxi sin reaccionar = 0,02778

CANTIDADES DE AMINA SEGÚN EEW_f FINAL Y SEGÚN TIPO DE AMINA				
P eq. Metilatanolamina:		75 g/eq.		
P eq. Dietanolamina:		105 g/eq.		
P eq. Dimetilaminopropilamina:		51 g/eq.		
EEW_f final (g/eq)	n° eq amina a añadir	Peso de cada amina (g)		
		metilatanolamina	dietanolamina	dimetilaminopropilamina
500	0,05	3,75	5,25	2,55
600	0,04167	3,13	4,38	2,13
700	0,03571	2,68	3,75	1,82
800	0,03125	2,34	3,28	1,59
900	0,02778	2,08	2,92	1,42

Tabla 3.21. Cantidades de amina según EEW_f y tipo de amina

La idea básica de la etapa de reacción con aminas es disponer de suficiente cantidad de amina para que reaccionen todos los grupos epoxi restantes tras la fase de polimerización anterior. En consecuencia será el n° de equivalentes de epoxi sin reaccionar indicados el que se deberá adicionar de amina. En la tabla 3.21 anterior, las cantidades según el tipo de amina, dependiendo del EEW_f seleccionado a adicionar. Los cálculos en el Anexo 1.

Los conocimientos adquiridos hasta este momento permiten plantear la serie de ensayos siguiente:

- Polimerización de la resina epoxi hasta $EEW=500, 600$ y 700 g/eq
- Adición de 1% de disolvente orgánico durante la fase de reacción anterior.
- Nivel de catalizador: 0,06%
- Adición del total de la cantidad necesaria de cada amina individualmente.

La razón para establecer estas premisas en esta serie de ensayos es la siguiente.

a.) Polimerización hasta $EEW= 500, 600$ y 700 g/eq.

En la extrapolación de los valores de la viscosidad de la tabla 3.20 limita los valores de EEW posibles a uno de este rango. Adicionalmente, se incluye el valor intermedio EEW=600 g/eq para acotar aun más el grado de polimerización.

b.) Adición de 1% de disolvente orgánico (BDG)

Esta cantidad se ha comprobado que proporciona una reducción suficiente de la viscosidad manteniendo el nivel de emisiones lejos de los límites marcados por la legislación actual.

c.) Nivel de catalizador: 0,06%.

Se ha comprobado que el nivel de catalizador no influye ni en la viscosidad final del polímero obtenido, ni en los valores de M_n y M_w . Únicamente se ha visto que influye en el tiempo de reacción.

En este caso se ha tomado el nivel intermedio de catalizador, como punto de partida.

d.) Para esta serie inicial de ensayos con las aminas, se ensaya y comprueba si influencia cada una por separado.

Para cada ensayo se determinará:

- Valor real del EEW alcanzado tras el alargamiento de la resina epoxi.
- Viscosidad ICI 125°C tras el alargamiento de la resina epoxi.
- Viscosidad ICI 125°C tras la reacción con cada amina.
- Tiempos de reacción para el alargamiento de la resina epoxi.
- Tiempos de reacción con cada amina.

Esta serie de ensayos se realizan en las mismas condiciones de trabajo para evitar factores e distorsión ajenos a los propios ensayos en sí. Los resultados se muestran a continuación.

En la tabla 3.22 se muestran los valores reales de EEW_f obtenidos en la reacción de polimerización de la resina epoxi.

EEW FINALES REALMENTE OBTENIDOS

EEW OBJETIVO (g/eq)	EEW REAL (g/eq)
500	507
600	603
700	696

Tabla 3.22. Valores de EEW finales

En la tabla 3.23 se presentan los resultados de las viscosidades ICI 125°C (mPa*s) obtenidos en las dos fases de la reacción: la correspondiente al alargamiento de la resina epoxi y la posterior fase de reacción con aminas. Adicionalmente se ha incluido en la tabla un código de color que muestra los valores para los cuales la capacidad de agitación es correcta – color verde – y para los que está seriamente dificultada – color rojo –.

VISCOSIDADES OBTENIDAS, ICI 125°C (mPa*s)			
	EEW=500 g/eq	EEW=600 g/eq	EEW=700 g/eq
Tras reacción epoxi	110	140	160
Tras reacción amina:			
a.) Metiletanolamina	280	350	405
b.) Dietanolamina	310	375	415
c.) Dimetilaminopropilamina	515	560	725

Tabla 3.23. Datos de viscosidad tras reacción con aminas

Según las reacciones posibles presentadas con anterioridad, esos datos implican las siguientes conclusiones:

- La reacción sólo mediante dimetilaminopropilamina genera viscosidades por encima del valor que los equipos instalados puedan manejar. Los dos átomos de hidrógeno reactivos de la amina provocan una dimerización de la resina epoxi, lo que lleva a las altas viscosidades generadas.
- El incremento de viscosidad que se obtiene tras las reacciones con las aminas secundarias – metiletanolamina y dietanolamina – sugiere que, además de la reacción entre grupos amina y grupos epoxi, a su vez se produce reacción entre los grupos amina y los –OH de la cadena. Se produce con cierta facilidad que la molécula de amina secundaria reaccione a través de ambos grupos funcionales: los átomos de hidrógeno del grupo amina y los –OH de la alcoholamina con los grupos epoxi.
- Las viscosidades de las reacciones con dietanolamina son ligeramente superiores a las que se obtienen en la reacción con metiletanolamina, lo que hace suponer una pequeña componente de reacción entre los grupos amina y los ambos grupos –OH de la dietanolamina.
- Los incrementos de viscosidad descritos mediante los mecanismos b.) y c.) implican un cierto grado de dimerización de la resina epoxi.

A continuación, en la tabla 3.24 los datos de tiempos de reacción para ambas etapas de la reacción.

TIEMPOS DE REACCION (MIN)			
	EEW=500 g/eq	EEW=600 g/eq	EEW=700 g/eq
Reacción epoxi	210	217	223
Reacción amina:			
a.) Metiletanolamina	45	41	42
b.) Dietanolamina	47	49	52
c.) Dimetilaminopropilamina	55	59	66

Tabla 3.24. Tiempos de reacción de ambas etapas.

Salvo en el caso de la reacción con metiletanolamina, los tiempos de reacción se incrementan para los casos de EEW_f crecientes.

Volviendo a recordar el objetivo de reducción de costes de materia prima, los precios de las tres aminas son, [138]:

Metiletanolamina	2,34 Euros/kg
Dietanolamina	1,20 Euros/kg
Dimetilaminopropilamina	2,60 Euros/kg

Debido la similitud entre las reacciones que ocurren entre metiletanolamina y dietanolamina, se elimina la metiletanolamina como componente.

Es importante señalar, que en este desarrollo se ha reducido el valor del EEW_f desde el valor de 1000 g/eq en la tecnología actual, hasta un valor máximo contemplado en la serie de ensayos de 700 g/eq. Esta reducción implica una molécula de menor tamaño, que, según los conocimientos acumulados, supone una mayor dificultad para el cumplimiento de los ensayos físicos de las especificaciones vigentes. Según lo obtenido tras la fase de reacción con las aminas, en todos los casos se produce una cierta dimerización de la resina epoxi – más acusada en el caso de la reacción de DMAPA – que resulta ser importante. Se trata de combinar ambas aminas (DEA y DMAPA) con la intención de maximizar la proporción de DMAPA sin que se sobrepase el límite máximo de viscosidad establecido. Maximizar la proporción de DMAPA significa maximizar la proporción de reacciones de dimerización de la resina epoxi. Debido al fuerte incremento de la viscosidad resultante con la dimetilaminopropilamina, se realizarán las siguientes proporciones entre ambas, relativas al número de equivalentes epoxi de cada amina, para cada uno de los tres grados de polimerización (500, 600 y 700 g/eq):

Dietanolamina	Dimetilaminopropilamina
1	1
2	1
3	1
4	1

Los cálculos correspondientes a estas combinaciones de aminas se desarrollan en el Anexo 1, y los resultados se muestran en la tabla 3.25.

En cada ensayo de esta serie se comprobarán los siguientes parámetros:

- Valor real del EEW alcanzado tras el alargamiento de la resina epoxi.
- Viscosidad ICI 125°C tras el alargamiento de la resina epoxi.
- Viscosidad ICI 125°C tras la reacción con cada combinación de aminas.

3. Desarrollo y Puesta en Producción

CÁLCULOS PARA LAS COMBINACIONES DE AMINAS

EEW final (g/eq)	500		600		700	
n° eq amina	0,05		0,04167		0,03571	
n° eq de cada amina	DEA	DMAPA	DEA	DMAPA	DEA	DMAPA
a.) DEA : DMAPA = 1 : 1	0,025	0,025	0,020835	0,020835	0,017855	0,017855
b.) DEA : DMAPA = 2 : 1	0,0333	0,0167	0,02778	0,01389	0,02381	0,0119
c.) DEA : DMAPA = 3 : 1	0,0375	0,0125	0,03125	0,01042	0,02678	0,00893
d.) DEA : DMAPA = 4 : 1	0,04	0,01	0,033336	0,008334	0,028568	0,007142
Peso de cada amina (g)	DEA	DMAPA	DEA	DMAPA	DEA	DMAPA
a.) DEA : DMAPA = 1 : 1	2,63	1,28	2,19	1,06	1,87	0,91
b.) DEA : DMAPA = 2 : 1	3,5	0,85	2,92	0,71	2,5	0,61
c.) DEA : DMAPA = 3 : 1	3,94	0,64	3,28	0,53	2,81	0,46
d.) DEA : DMAPA = 4 : 1	4,2	0,51	3,5	0,43	3,0	0,36

DEA = Dietanolamina
DMAPA = Dimetilaminopropilamina

Peso equivalente DEA = 105 g/eq
Peso equivalente DMAPA = 51 g/eq

Tabla 3.25. Cálculo para las combinaciones de aminas

Los valores de EEW final obtenidos se muestran en la tabla 3.26.

EEW FINALES REALMENTE OBTENIDOS

EEW OBJETIVO (g/eq)	EEW REAL (g/eq)
500	497
600	607
700	705

Tabla 3.26. Valores de EEW finales obtenidos

Los datos de las viscosidades obtenidas para cada grado de polimerización, tanto en la fase de alargamiento de la resina epoxi, como en la posterior fase de reacción con las distintas combinaciones de aminas se muestran en la tabla 3.27.

Según los valores máximos de viscosidad mencionados, se muestran en verde aquellos que no plantean ningún problema de agitación y en rojo aquellos para los que la capacidad de agitación no es suficiente; en naranja el valor límite.

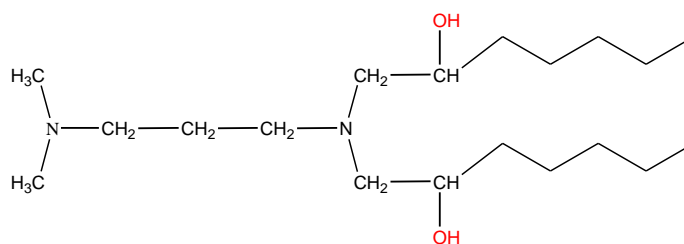
VISCOSIDADES OBTENIDAS, ICI 125°C (mPa*s)

	EEW=500 g/eq	EEW=600 g/eq	EEW=700 g/eq
Tras reacción epoxi	115	135	170
Tras reacción amina: Relación equivalentes DEA:DMAPA (*)			
a.) 1 : 1	440	525	615
b.) 2 : 1	405	495	540
c.) 3 : 1	360	455	505
d.) 4 : 1	310	405	445

DEA = Dietanolamina
DMAPA = Dimetilaminopropilamina

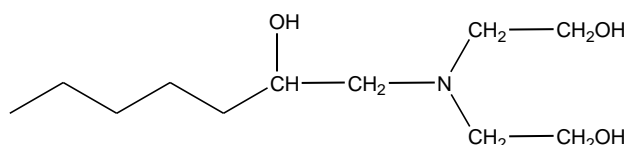
Tabla 3.27. Viscosidades para distintas combinaciones de amina

Nuevamente, las reacciones predominantes:

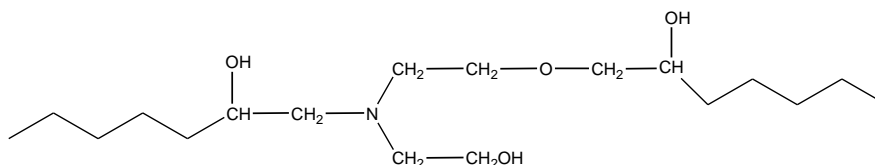


Este tipo de estructura es el responsable del gran incremento de la viscosidad que se observa en los ensayos y, lógicamente, a medida que se reduce la proporción de este tipo de estructuras, el incremento de viscosidad se modera. Alternativamente, las estructuras que se obtienen tras la reacción con DEA son las siguientes.

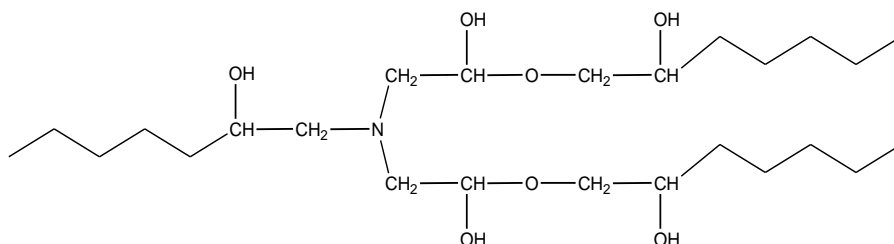
a.)



b.)



c.)



Según los datos de viscosidad de la tabla 3.23, se asume, que en la reacción con DEA se producen:

- Mayoritariamente estructuras tipo a.)
- Una pequeña proporción de estructuras tipo b.)
- Muy pequeña cantidad de estructuras tipo c.)

Una proporción mayor de estructuras de dimerización tipo b.) y c.) habría generado unos valores de viscosidad más elevados.

La reducción del EEW final en el presente desarrollo habilita la posibilidad de un aumento de las estructuras dímeras resultantes de la reacción con DMAPA. Por esta razón se van a fijar, inicialmente, las combinaciones de aminas con la mayor proporción de DMAPA posible que permita la viscosidad. Según la tabla 3.27, estas serán:

- $EEW_f = 500$ g/eq y relaciones DEA : DMAPA = 1 : 1 y 2 : 1.
- $EEW_f = 600$ g/eq y relación DEA : DMAPA = 2 : 1

En este punto del desarrollo no se puede discriminar más entre las tres posibilidades y serán ensayos posteriores los que determinarán finalmente qué combinación será la óptima. Las alternativas descartadas hasta aquí, podrían aún rescatarse si ninguna de las tres seleccionadas resultara factible. Resumiendo, hasta este momento del desarrollo se han fijado los siguientes criterios:

- $EEW_f = 500, 600$ g/eq
- Adición de 1% de disolvente orgánico durante la polimerización de la resina epoxi.
- 0.06% catalizador
- Relaciones de aminas: DEA : DMAPA = 1 : 1 y 2 : 1 para $EEW_f = 500$ g/eq y de 2 : 1 para $EEW_f = 600$ g/eq.

El polímero general mostrado en la figura 3.1, se puede completar tras el proceso de reacción con aminas, según se presenta en la figura 3.11

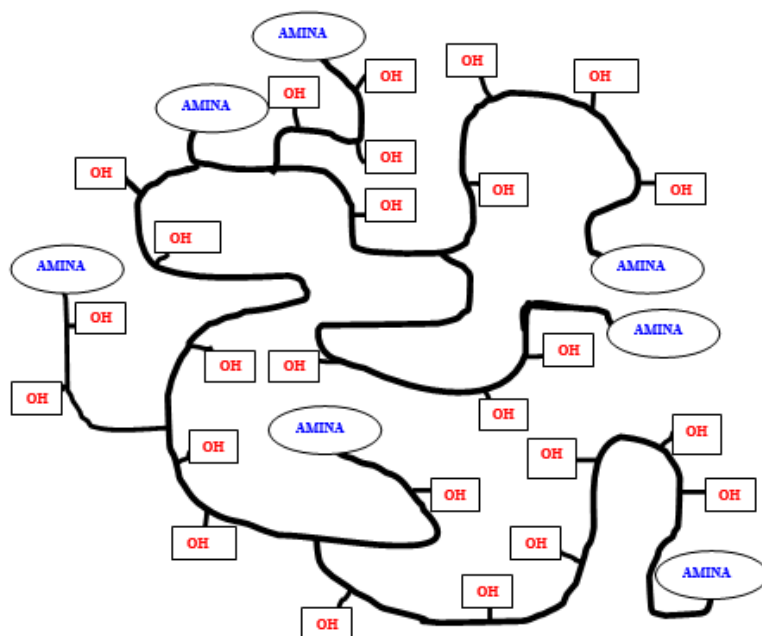


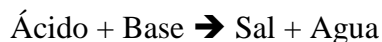
Figura 3.11. Cadena polimérica tras reacción con amina.

3.1.3 Fase c.) Neutralización [6], [14], [19], [20], [22], [23], [25], [26], [27], [29], [66], [69], [70], [72], [73], [74], [75], [77], [78], [79], [98], [99], [100], [101], [102], [103], [104], [106], [107]

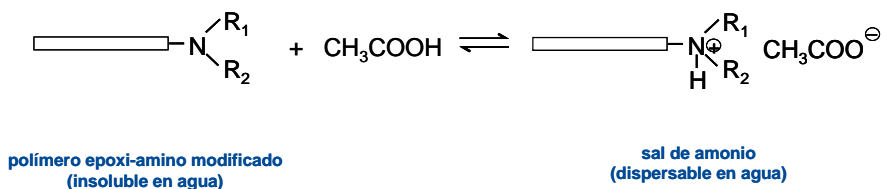
El proceso de neutralización convierte el polímero orgánico insoluble en agua sintetizado hasta este

momento, en un compuesto soluble o dispersable.

Según se ha comentado en el capítulo 1.4, las aminas utilizadas aportan un carácter básico al polímero y la adicción de un ácido sigue el esquema general conocido:



El polímero sintetizado, se convierte en una sal soluble o dispersable en agua, siguiendo la reacción mostrada en la figura 1.38,



el proceso consiste en que el ácido adicionado protona los átomos de nitrógeno de las aminas generando un ión amonio cuaternario, ver figura 3.12, que introduce el carácter de solubilidad en agua en la estructura polimérica:

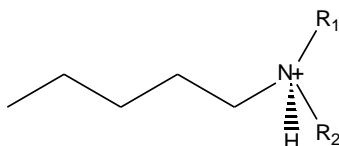


Figura 3.12. Ión amonio cuaternario

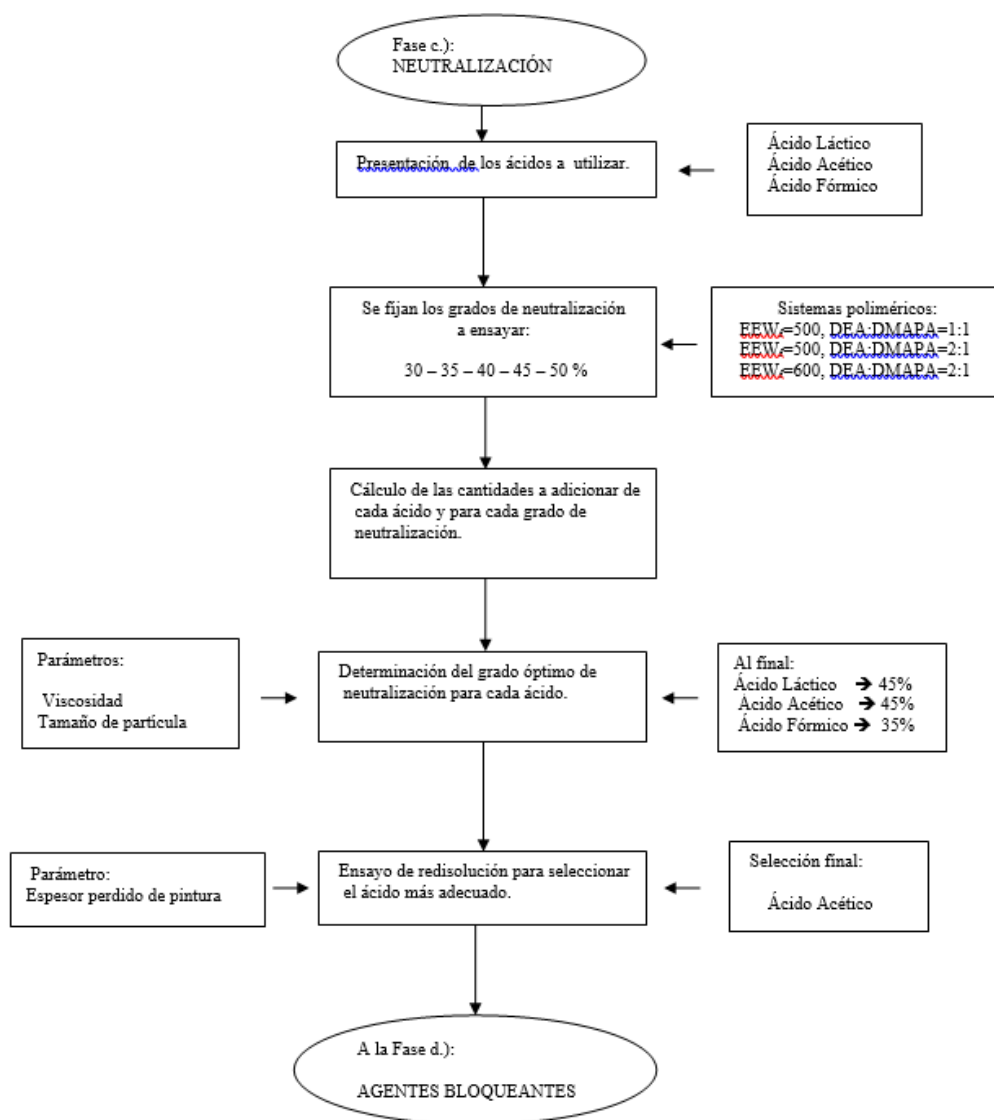
Al mismo tiempo se consigue introducir una carga positiva en la estructura polimérica, que va a posibilitar el desplazamiento del polímero en la dirección del cátodo durante el proceso de electrodeposición, según lo presentado en el capítulo 1.3.

Según va avanzando la reacción de protonación de los átomos de nitrógeno, va aumentando la solubilidad del polímero en agua. En el límite de la protonación total, se alcanza la solubilidad total del polímero en agua.

Sin embargo, según se ha comentado en el capítulo 1.4, a medida que aumento el grado de protonación, - la cantidad de ácido que se adiciona - es decir, el grado de solubilidad del polímero en agua, se produce un incremento muy acusado de su viscosidad. Por lo tanto, se trata de buscar el punto de equilibrio entre la viscosidad del polímero y el grado de solubilidad del mismo en agua. Esto es, se trata de buscar el **grado de neutralización** óptimo.

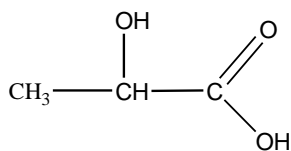
El proceso desarrollado en este apartado se ilustra de modo general mediante el siguiente esquema.

3. Desarrollo y Puesta en Producción

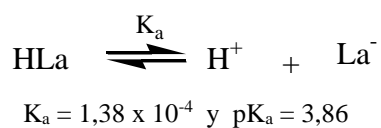


Los ácidos que se pueden adicionar son ácidos orgánicos débiles; utilizando de disoluciones acuosas de cualquiera de los ácidos siguientes, [139]:

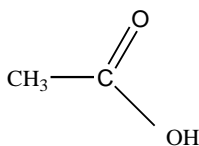
Ácido láctico



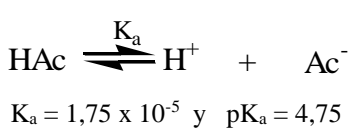
La reacción de disociación



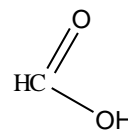
Ácido acético



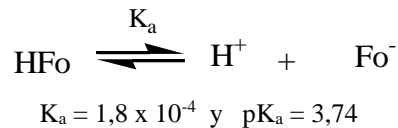
La reacción de disociación:



Ácido fórmico



La reacción de disociación:



Los tres ácidos son de bajo peso molecular y completamente solubles en agua.

No se utilizan ácidos inorgánicos como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico por las razones siguientes.

a.) Seguridad laboral.

Los ácidos indicados implican riesgos laborales importantes, en consecuencia, medidas de manipulación restrictivas durante la producción y equipos de protección individual especiales para los trabajadores.

b.) Aportación de iones indeseables.

Aportan en su caso iones sulfato, nitrato, cloruros y fosfatos al sistema. Estos iones reducen de manera importante la resistencia a la corrosión de las pinturas que los contienen, por lo que su existencia debe ser limitada y controlada continuamente. En este sentido, dentro del sistema de control sistemático de la pintura de electrodeposición en las instalaciones industriales, se incluye el análisis periódico del contenido de los iones mencionados.

Se plantea a continuación la siguiente serie de ensayos

- $EEW_f = 500$ y 600 g/eq
- Combinaciones de aminas:

DEA : DMAPA = 1 : 1 y 2 : 1 si $EEW_f = 500$ g/eq

DEA : DMAPA = 2 : 1 si $EEW_f = 600$ g/eq

- Grados de neutralización 30% - 35% - 40% - 45% - 50%
- Ácidos: láctico, acético y fórmico, cada uno por separado.

Según la experiencia acumulada, el grado de neutralización óptimo se encuentra entre el rango de valores seleccionados para el ensayo. Por debajo del 30% de neutralización el tamaño de partícula es demasiado alto y por encima del 50%, la viscosidad es demasiado alta. Los cálculos asociados se muestran en el Anexo 1 y los resultados obtenidos, a continuación, en la tabla 3.28.

CÁLCULOS EN LA FASE DE NEUTRALIZACIÓN

EEW final (g/eq)		500		600			
Nº eq amina		0,05		0,04167			
Nº eq ácido	% Neutralización						
	30	0,015		0,0125			
	35	0,0175		0,01459			
	40	0,02		0,01667			
	45	0,0225		0,01875			
	50	0,025		0,02084			
Peso de cada ácido (g)	% Neutralización	HLa	HAc	HFo	HLa	HAc	HFo
	30	1,35	0,9	0,69	1,13	0,75	0,58
	35	1,58	1,05	0,81	1,31	0,88	0,67
	40	1,8	1,2	0,92	1,5	1,0	0,77
	45	2,03	1,35	1,04	1,69	1,13	0,86

Tabla 3.28. Cálculos fase de neutralización sobre una composición a 100%

Los ácidos se adicionan disueltos en agua facilitando su homogeneización durante la producción. Cada disolución consiste en la siguiente mezcla:

30 g de agua
X g del ácido correspondiente

Con objeto de favorecer al máximo la reacción con los grupos amina, se procede a descargar el contenido del reactor, es decir el polímero, sobre la disolución de ácido preparada por separado. La adición se realiza lentamente y bajo fuerte agitación. Para cada ensayo y grado de neutralización se mide:

- Viscosidad ICI 25°C
- Tamaño de partícula

Hay que hacer notar, que el descenso de la viscosidad que se va a producir en esta fase. Las medidas de viscosidad se han realizado hasta ahora a 125°C, mientras que, tras la fase de neutralización, esta pasa a determinarse a 25°C. Esta adición supone, aproximadamente, una dilución del 50%. La importancia del valor de la viscosidad ahora cambia respecto de las dos fases anteriores. Si durante las fases anteriores la viscosidad constituía un factor limitante en la capacidad de gestión de la homogeneidad de composición y temperatura del polímero en reacción por falta de capacidad de agitación, ahora la viscosidad es el factor limitante en el contenido en sólidos de la pintura una vez acabada.

Para una instalación tipo dedicado al pintado de piezas, el conjunto pintura + proceso de pintado debe cumplir dos requisitos básicos:

- Maximizar el rendimiento o la productividad.
- Cumplir los requisitos de calidad.

Suponiendo que la propia pintura cumple los requisitos de calidad – para ello se realizan ensayos exhaustivos durante el desarrollo del producto – es imprescindible que la pintura permita la máxima productividad. En este sentido, el contenido en sólidos o extracto seco es uno de los parámetros más importantes. Durante el proceso de aplicación industrial, las piezas a pintar se sumergen en el baño y se aplica una tensión determinada durante un tiempo dado para obtener el espesor de pintura deseado. Según lo comentado en el capítulo 1.3, una vez pintada y seca una pieza, la única parte de la pintura que permanece sobre ella es la parte sólida. El resto se ha evaporado. Si la pintura no presenta un contenido en sólidos suficiente, no se podrá electrodepositar el espesor especificado en el tiempo dispuesto a tal fin. Habría que aumentar el tiempo de electrodeposición, con lo que disminuye la productividad inmediatamente.

Sin embargo, el contenido en sólidos va estrechamente ligado al parámetro de la viscosidad del producto. Este parámetro no se puede incrementar arbitrariamente en el producto final con objeto de

mantener el contenido en sólidos, ya que, a mayor viscosidad se dificultan aspectos del pintado como la capacidad de acceso físico de la pintura a zonas de difícil acceso existentes en las piezas y, una vez pintadas, se dificulta fuertemente su escurrido y lavado posterior. Esto implica, por una parte, piezas no suficientemente pintadas – por tanto, protegidas – y, por otra, mayor tiempo necesario de escurrido y lavado o, lo que es lo mismo, menor productividad.

Por lo tanto, es necesario alcanzar un equilibrio óptimo entre el contenido en sólidos y la viscosidad del producto final, minimizando la viscosidad y maximizando el contenido en sólidos.

La serie de ensayos comprende los siguientes pasos:

- a.) Polimerización de la resina epoxi hasta valores $EEW_f = 500$ y 600 g/eq con la composición indicada en la tabla 3.2.
- b.) En el caso del polímero de $EEW_f = 500$ g/eq:
 - b-1) Adición de aminos DEA y DMAPA en relación 1 : 1.
 - b.2) Neutralización con HLa en porcentajes 30 – 35 – 40 – 45 y 50%
 - b.3) Neutralización con HAc en porcentajes 30 – 35 – 40 – 45 y 50%
 - b.4) Neutralización con HFo en porcentajes 30 – 35 – 40 – 45 y 50%
- c.) En el caso del polímero de $EEW_f = 500$ g/eq:
 - c-1) Adición de aminos DEA y DMAPA en relación 2 : 1.
 - c.2) Neutralización con HLa en porcentajes 30 – 35 – 40 – 45 y 50%
 - c.3) Neutralización con HAc en porcentajes 30 – 35 – 40 – 45 y 50%
 - c.4) Neutralización con HFo en porcentajes 30 – 35 – 40 – 45 y 50%
- d.) En el caso del polímero de $EEW_f = 600$ g/eq:
 - d-1) Adición de aminos DEA y DMAPA en relación 2 : 1.
 - d.2) Neutralización con HLa en porcentajes 30 – 35 – 40 – 45 y 50%
 - d.3) Neutralización con HAc en porcentajes 30 – 35 – 40 – 45 y 50%
 - d.4) Neutralización con HFo en porcentajes 30 – 35 – 40 – 45 y 50%

Las cantidades a adicionar en cada caso de las distintas aminos están recogidas en la tabla 3.25.

Por otro lado, las cantidades de cada ácido que se añaden se muestran en la anterior tabla 3.28.

Los valores finales reales de EEW, viscosidad ICI 125°C de la polimerización de la resina epoxi y tres la reacción con las aminos en diferentes proporciones, se muestran en las tablas 3.29, 3.30 y 3.31, respectivamente.

EEW objetivo y final		Alargamiento de la epoxi Viscosidades ICI 125°C (mPa*s)	
EEW objetivo (g/eq)	EEW real (g/eq)	EEW final (g/eq)	Viscosidad (mPa*s)
500	503	500	110
600	595	600	140

Tabla 3.29. EEW reales

Reacción con aminos Viscosidades ICI 125°C (mPa*s)		
EEW final (g/eq)	Relación DEA : DMAPA	Viscosidad (mPa*s)
500	1 a 1	435
	2 a 1	395
600	2 a 1	485

Tabla 3.31. Viscosidades reacción con aminos

Tabla 3.30. Viscosidades alargamiento epoxi

En lo que sigue, se presentan los datos para los ensayos marcados como

3. Desarrollo y Puesta en Producción

- b-2.) a b-4.)
- c-2.) a c-4.)
- d-2.) a d-4.)

En todos ellos se ha marcado en color verde la opción más favorable, considerando los criterios siguientes:

- Viscosidad mínima posible
- Tamaño de partícula 130 – 190 nm

En las tablas 3.32, 3.33 y 3.34 los datos obtenidos para los casos b-2.) a b-4.)

EEW final = 500 g/eq
DEA : DMAPA = 1 a 1
Ácido de neutralización: Láctico (HLA)

Neutralización (%)	Tamaño partícula (nm)	Viscosidad ICI 25°C (mPa*s)
30	635	70
35	430	75
40	335	75
45	170	95
50	95	210

Tabla 3.32. Datos ensayo b-2.)

EEW final = 500 g/eq
DEA : DMAPA = 1 a 1
Ácido de neutralización: Acético (HAc)

Neutralización (%)	Tamaño partícula (nm)	Viscosidad ICI 25°C (mPa*s)
30	655	55
35	470	65
40	305	70
45	185	95
50	135	195

Tabla 3.33. Datos ensayo b-3.)

EEW final = 500 g/eq
DEA : DMAPA = 1 a 1
Ácido de neutralización: Fórmico (HFO)

Neutralización (%)	Tamaño partícula (nm)	Viscosidad ICI 25°C (mPa*s)
30	355	120
35	165	140
40	120	255
45	105	370
50	65	585

Tabla 3.34 Datos ensayo b-4)

Gráficamente, los datos anteriores en las figuras 3.13, 3.14 y 3.15, respectivamente:

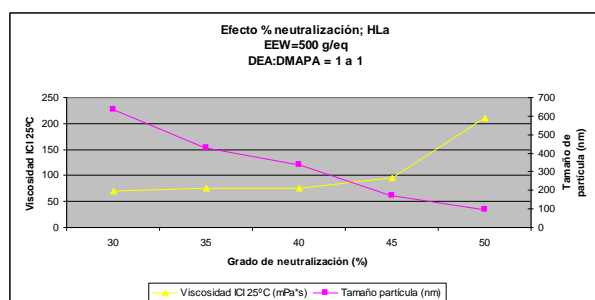


Figura 3.13. Gráfica datos ensayo b-2.)

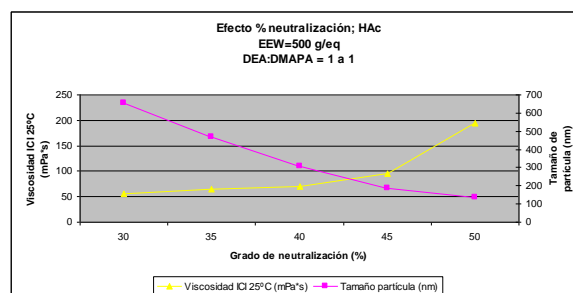


Figura 3.14 Gráfica datos ensayo b-3.

3. Desarrollo y Puesta en Producción

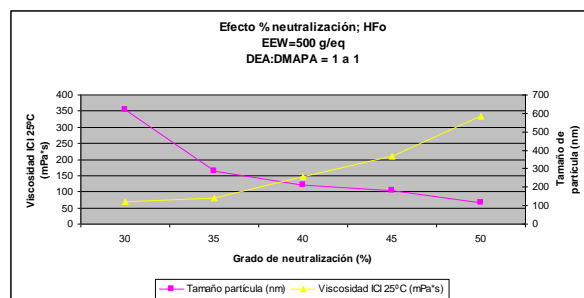


Figura 3.15. Gráfica datos ensayo b-4.)

Análogamente, en las tablas 3.35, 3.36 y 3.37 los datos obtenidos para los casos c-2.) a c-4.)

EEW final = 500 g/eq
DEA : DMAPA = 2 a 1
Ácido de neutralización: Láctico (HLA)

Neutralización (%)	Tamaño partícula (nm)	Viscosidad ICI 25°C (mPa*s)
30	620	65
35	465	65
40	345	75
45	165	125
50	85	240

Tabla 3.35. Datos ensayo c-2.)

EEW final = 500 g/eq
DEA : DMAPA = 2 a 1
Ácido de neutralización: Acético (HAc)

Neutralización (%)	Tamaño partícula (nm)	Viscosidad ICI 25°C (mPa*s)
30	660	65
35	460	65
40	340	75
45	170	80
50	145	200

Tabla 3.36. Datos ensayo c-3.)

EEW final = 500 g/eq
DEA : DMAPA = 2 a 1
Ácido de neutralización: Fórmico (HFO)

Neutralización (%)	Tamaño partícula (nm)	Viscosidad ICI 25°C (mPa*s)
30	365	130
35	170	175
40	105	235
45	80	425
50	70	595

Tabla 3.37. Datos ensayo c-4.)

Gráficamente, los datos anteriores en las figuras 3.16, 3.17 y 3.18, respectivamente:

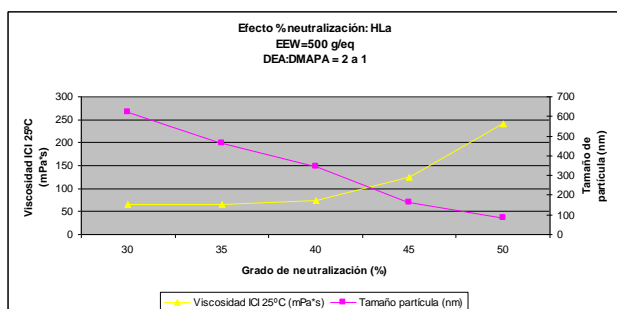


Figura 3.16. Gráfica datos ensayo c-2.)

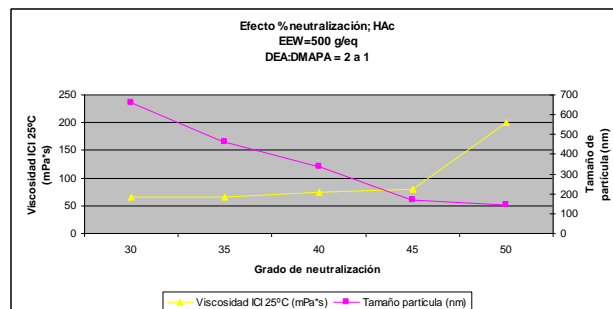


Figura 3.17 Gráfica datos ensayo c-3.)

3. Desarrollo y Puesta en Producción

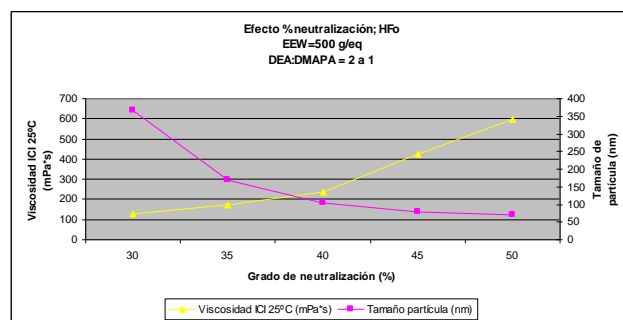


Figura 3.18. Gráfica datos ensayo c-4.)

Por último, en las tablas 3.38, 3.39 y 3.40 los datos obtenidos para los casos d-2.) a d-4.)

EEW final = 600 g/eq

DEA : DMAPA = 2 a 1

Ácido de neutralización: Láctico (HLA)

Neutralización (%)	Tamaño partícula (nm)	Viscosidad ICI 25°C (mPa*s)
30	610	80
35	425	80
40	325	85
45	155	110
50	70	270

Tabla 3.38. Datos ensayo d-2.)

EEW final = 600 g/eq

DEA : DMAPA = 2 a 1

Ácido de neutralización: Acético (HAc)

Neutralización (%)	Tamaño partícula (nm)	Viscosidad ICI 25°C (mPa*s)
30	640	75
35	470	70
40	330	85
45	185	90
50	145	195

Tabla 3.39. Datos ensayo d-3.)

EEW final = 600 g/eq

DEA : DMAPA = 2 a 1

Ácido de neutralización: Fórmico (HFO)

Neutralización (%)	Tamaño partícula (nm)	Viscosidad ICI 25°C (mPa*s)
30	355	120
35	160	140
40	105	265
45	95	355
50	70	540

Tabla 3.40 Datos ensayo d-4.)

Al igual que en los casos anteriores, gráficamente, los datos anteriores en las figuras 3.19, 3.20 y 3.21, respectivamente:

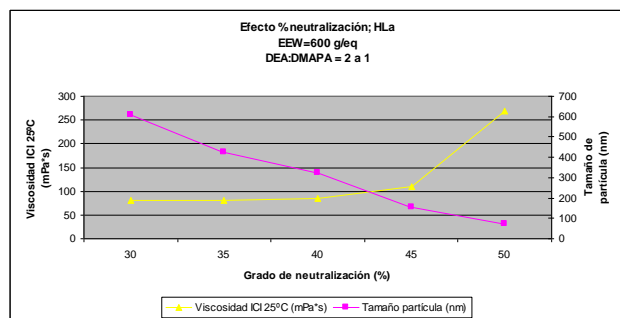


Figura 3.19 Gráfica datos ensayo d-2.)

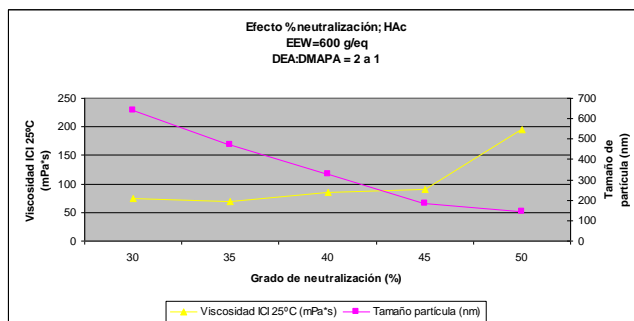


Figura 3.20. Gráfica datos ensayo d-3.)

3. Desarrollo y Puesta en Producción

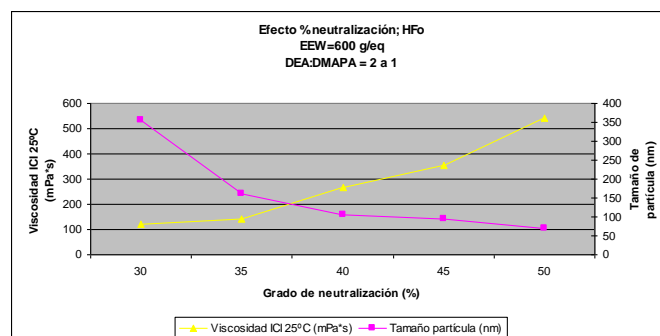


Figura 3.21. Gráfica datos ensayo d-4.)

Con objeto de eliminar distorsiones debido a influencias ajenas al propio proceso de neutralización, en toda esta serie de ensayos se ha procedido siguiendo el esquema mostrado en las figuras 3.22 y 3.23.

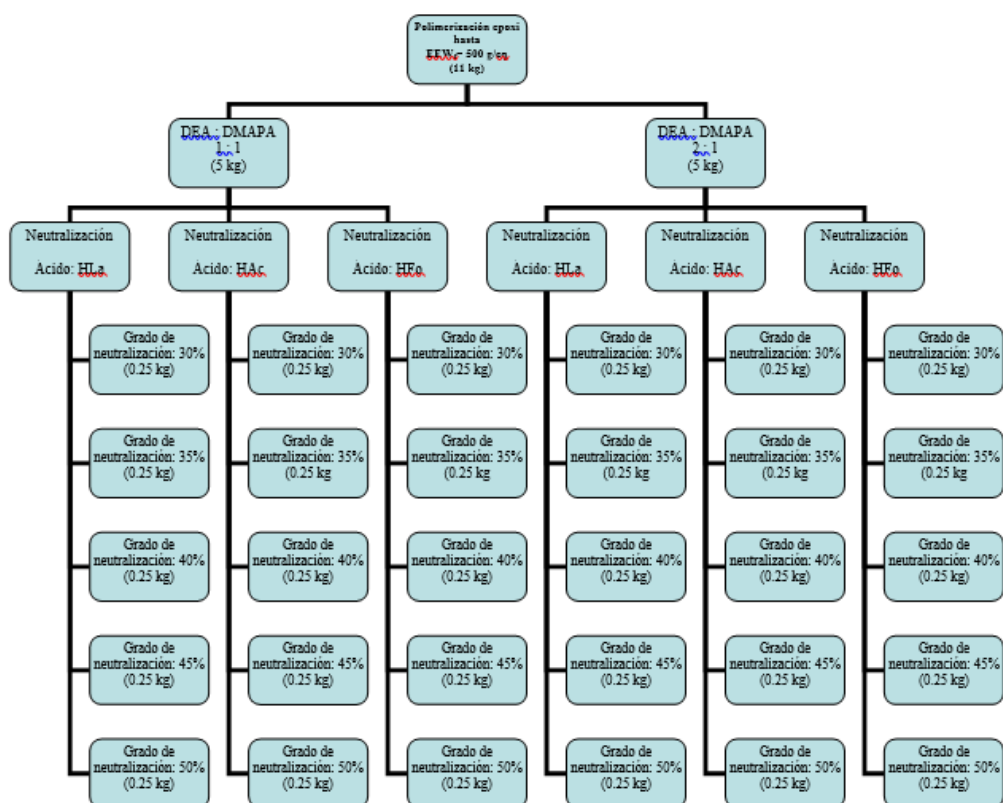


Figura 3.22. Esquema de ensayo para EEW= 500 g/eq

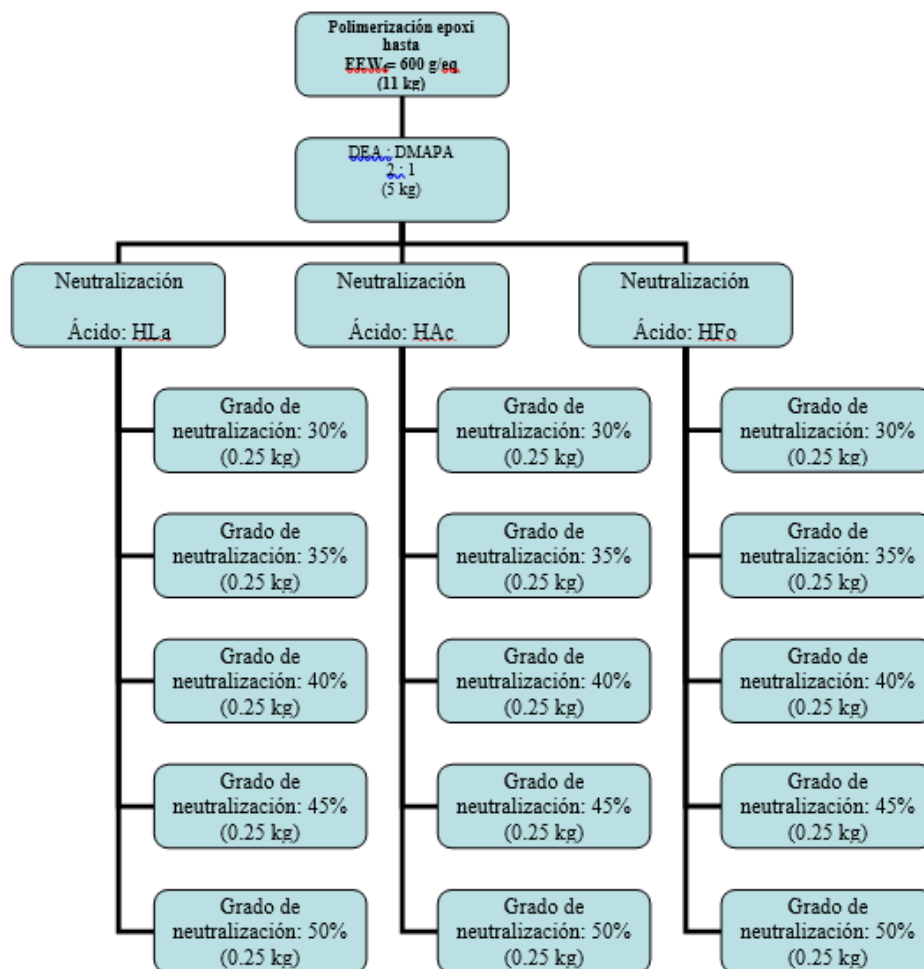


Figura 3.23. Esquema de ensayo para $EEW_f = 600 \text{ g/eq}$

De los resultados anteriores, se pueden obtener las siguientes conclusiones.

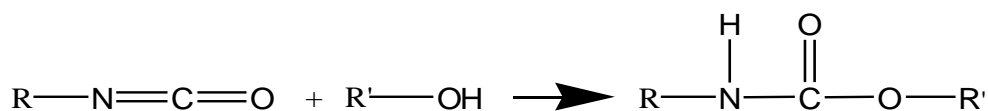
- Los grados óptimos de neutralización se encuentran en $\approx 45\%$ para los ácidos láctico y acético, mientras que para el ácido fórmico es del 35%.
- Los puntos óptimos de neutralización son independientes del EEW final obtenido.
- Los puntos óptimos de neutralización son independientes de la relación DEA : DMAPA.
- La viscosidad del polímero neutralizado no depende de la del polímero inicial, debido a la gran dilución que se produce durante la neutralización.
- La viscosidad tras la neutralización es, en todos los casos, mayor utilizando ácido fórmico. Esto significa que presenta un mayor carácter ácido; por lo tanto, genera una mayor proporción de grupos salinos, lo que aumenta la solubilidad del polímero en agua. El consiguiente efecto de hinchamiento provoca el incremento de viscosidad.

Para seleccionar el ácido de neutralización más adecuado, se debe realizar el ensayo de redisolución, [120], lo que implica que la composición de la laca esté completamente fijada para poder formar un baño que se pueda aplicar. Sin embargo, aun falta por estudiar la fase d.) para acabar de fijar su composición. Por lo tanto, es necesario posponer la selección del ácido hasta finalizada dicha fase d.). Se retoma este punto más adelante.

3.1.4 Fase d.) Agentes bloqueantes [6], [14],[19], [20], [22], [23], [25], [26], [27], [28], [29], [30], [34], [67], [69], [70], [72], [73], [74], [75], [76], [77], [78], [79],[84], [86] , [87] ,[88], [89], [90], [91], [93], [95], [96], [97], [98], [99], [101], [102], [103], [105], [106], [107]

Ya en el capítulo 1.3 se menciona el reticulante como elemento esencial en el sistema químico de este tipo de pinturas. Como se comprueba en la figura 3.11, durante la fase de reacción de la resina epoxi se van generando grupos $-OH$ a lo largo de la cadena. En definitiva, finalmente se dispone de un polímero que contiene una gran cantidad de grupos $-OH$ distribuidos a lo largo de su estructura. Estos grupos son la base para una futura reacción de reticulación, sin la cual, la pintura no presenta las resistencias químicas y físicas recogidas en las especificaciones de la industria de la automoción.

El agente reticulante es de tipo de isocianato. La reacción química se produce entre estos grupos isocianato y los grupos $-OH$ del polímero obtenido, según la reacción esquemática siguiente, formando grupos uretano:



Estos compuestos son bien conocidos en la industria de los recubrimientos por sus altas resistencias químicas y físicas que presentan.

Los grupos isocianato reaccionan fácilmente con prácticamente todos los compuestos que contienen átomos “activos” de hidrógeno. En particular con agua, reaccionan con grados diferentes de rapidez según el esquema siguiente:



Dado que en la pintura de electrodeposición contenida en la cuba, aproximadamente el 80% es agua, se debe minimizar esta última reacción, con objeto de que todos ellos reaccionen con los grupos $-OH$ del polímero. Para impedir la reacción con el agua es necesario **bloquear** los grupos isocianato. Una vez pintada y lavada, la pieza metálica se somete a un secado en horno a alta temperatura. Este será el momento en que se produzca el desbloqueo de los grupos isocianato para comenzar a reaccionar con los $-OH$ del polímero. La reacción de bloqueo debe ser, por tanto, reversible con la temperatura. Además, en el mismo proceso productivo en las instalaciones del mercado, la pintura se bombea, filtra, pasa por válvulas, codos, etc, generándose calor. De hecho, en todas las instalaciones, la pintura pasa sistemáticamente a través de un intercambiador de calor para mantener su temperatura constante. Es decir, la temperatura de desbloqueo deber ser tal que este proceso únicamente se produzca dentro del propio horno de secado. En caso contrario, esto provocaría serios problemas durante el pintado, dependiendo del punto de desbloqueo. Como ejemplo, si el desbloqueo se produce

a la temperatura que se alcanza en las bombas, la pintura reticulará y endurecerá en las bombas, produciendo el bloqueo de la misma. Análogamente podría bloquear válvulas, filtros, etc.

La siguiente figura 3.24 ilustra cualitativamente la evolución de la viscosidad de la pintura aplicada en el horno.

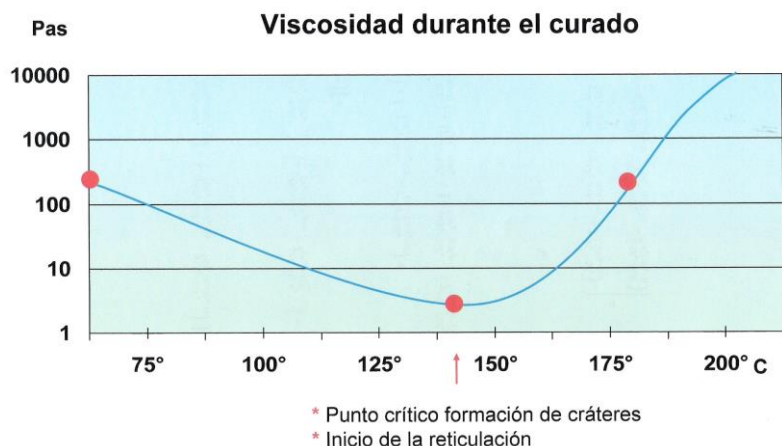
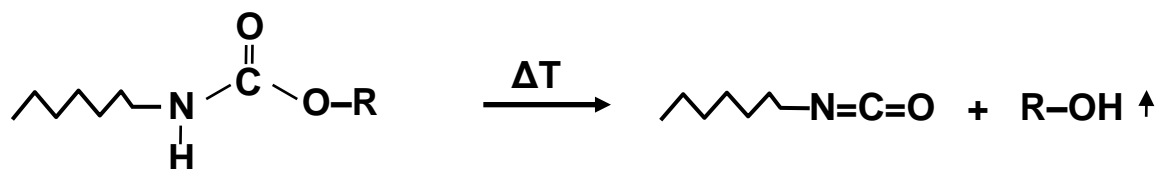


Figura 3.24. Curva de viscosidad durante el curado/secado.

Según la pieza pintada entra en el horno, va incrementando su temperatura paulatinamente. Esta se eleva y cae la viscosidad de la película de pintura aplicada, lo cual facilita el movimiento físico de la pintura aplicada, hasta alcanzar un mínimo de viscosidad y un máximo de movilidad en un determinado momento. Este punto de mínima viscosidad está mostrado en el gráfico. A partir de este momento la viscosidad se incrementa debido a dos efectos:

- Se acentúa la evaporación de las partes volátiles de la pintura.
- Comienzan las reacciones de reticulación, al alcanzar la temperatura de desbloqueo de los grupos isocianato.

La reacción de los isocianatos con alcoholes y fenoles es una reacción reversible con la temperatura y sigue el mismo esquema del presentado para la reacción general con grupos $-OH$ del polímero. La utilización de compuestos volátiles que incorporan los grupos $-OH$ hace que en el horno, estos compuestos se evaporen y se obtengan de nuevo los grupos isocianato,



que reaccionarán con los $-OH$ del polímero, formando la red tridimensional de pintura reticulada.

Estas etapas de la reacción se van presentando en las figuras siguientes:

- Estado inicial con todas las especies químicas presentes.
- Efecto del incremento de la temperatura.
- Comienzan las reacciones.

- Las reacciones se propagan.
- Red tridimensional final.

Así, en la figura 3.25 se presenta el estado inicial con las especies químicas presentes antes del comienzo de la reacción.

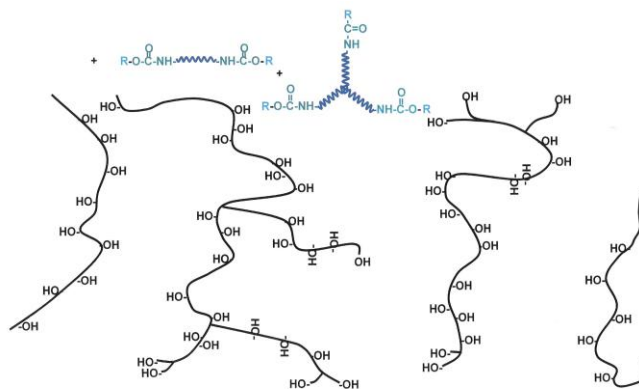


Figura 3.25. Estado inicial.

Seguidamente, en la figura 3.26, el efecto del incremento de la temperatura.

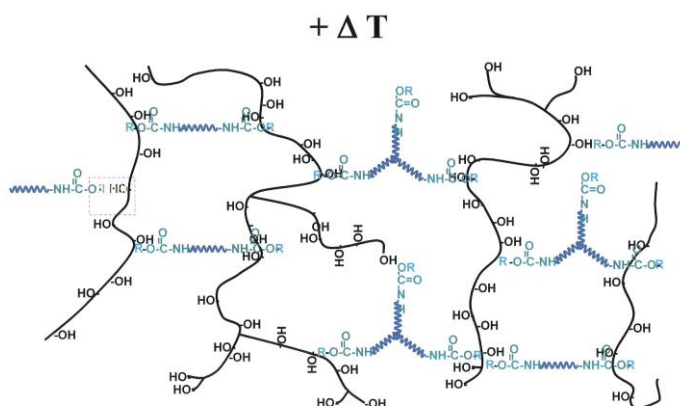


Figura 3.26. Efecto del incremento de la temperatura.

En tercer lugar, en la figura 3.27, comienzan las reacciones. Los alcoholes volátiles se eliminan de la reacción y se evaporan.

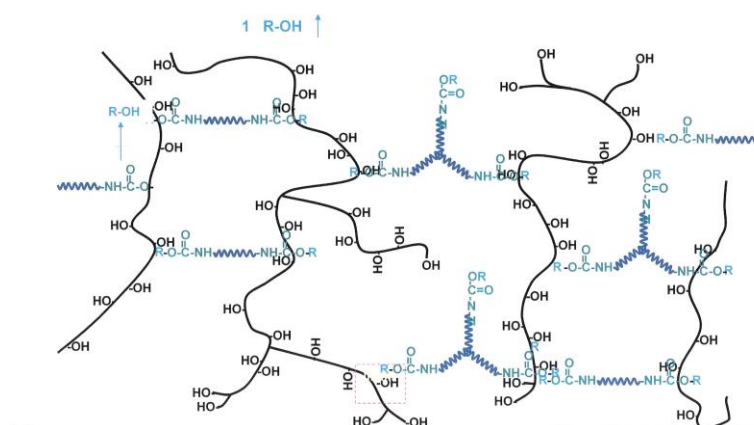


Figura 3.27. Comienzan las reacciones.

A continuación, se propagan las reacciones por todo el sistema; figura 3.28.

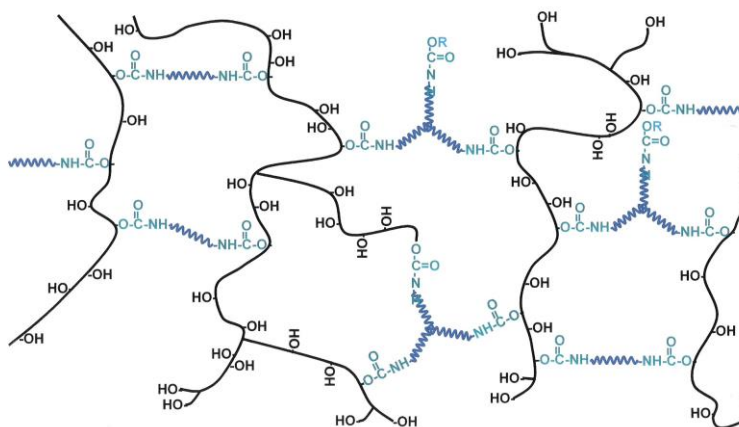


Figura 3.28. Las reacciones se propagan.

Finalmente, en la figura 3.29 una imagen de la película de pintura formada, en forma de red tridimensional

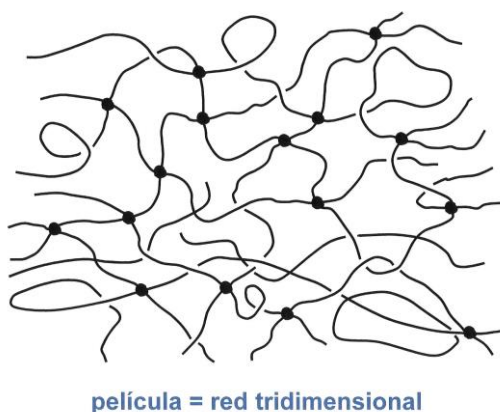
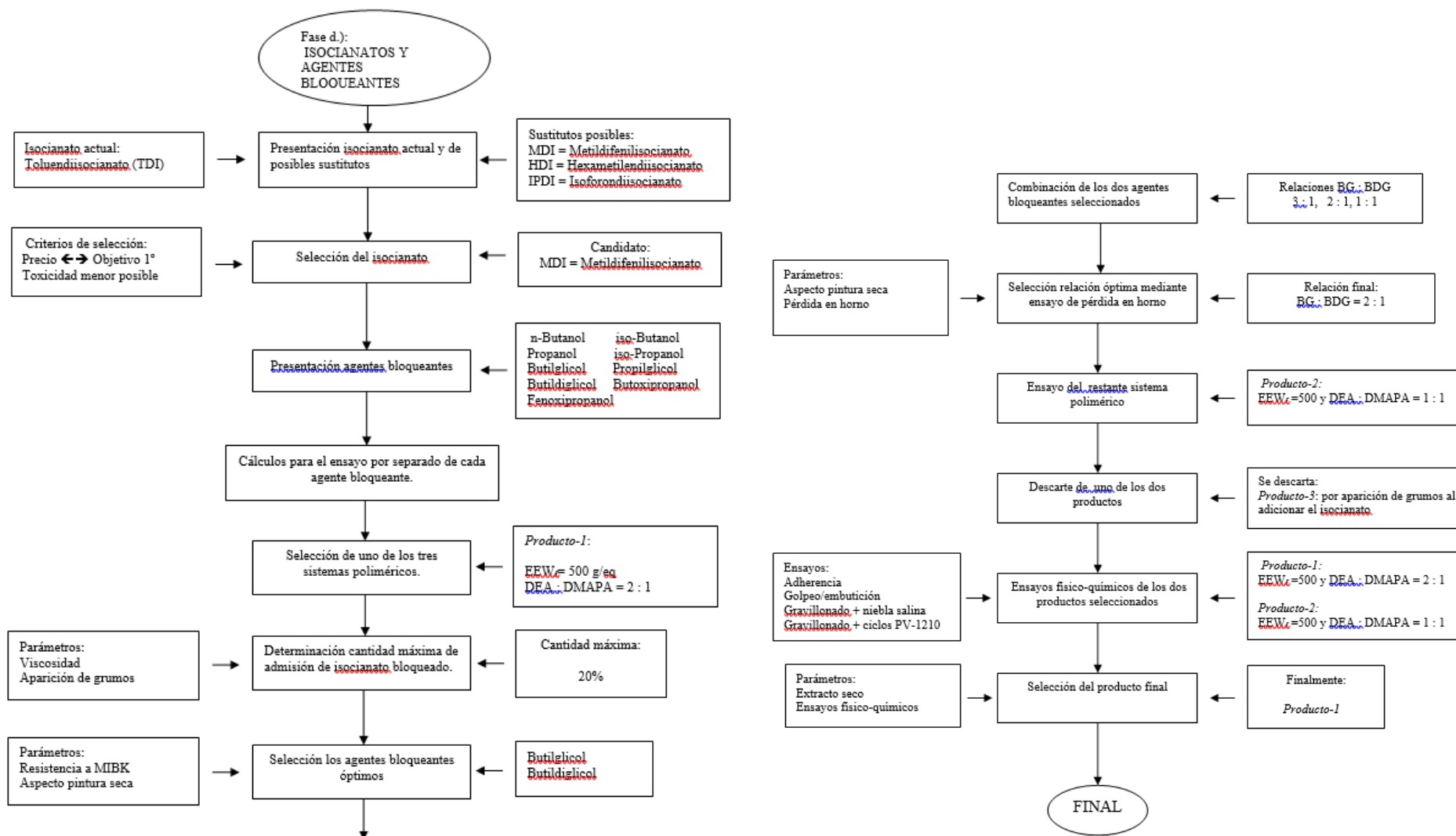


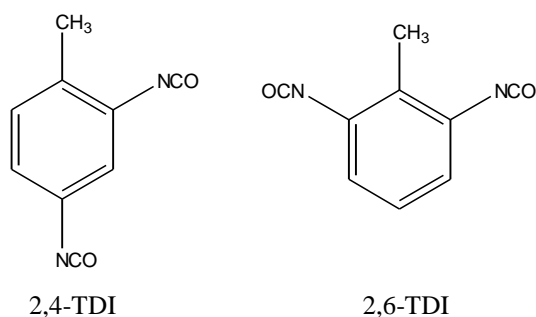
Figura 3.29. Red tridimensional final

Los distintos pasos que se realizan en esta parte de los ensayos se han esquematizado para mejor comprensión en el siguiente diagrama de flujo.

3. Desarrollo y Puesta en Producción



La situación de partida de la tecnología utiliza toluendiisocianato (TDI) como agente reticulante.



En la materia prima de calidad industrial, la proporción entre ambos isómeros es de 80: 20, respectivamente, aunque se pueden adquirir productos con diferentes relaciones isoméricas para aplicaciones más especiales. Es un compuesto de utilización generalizada y en grandes cantidades a nivel mundial en la fabricación de pinturas, espumas de poliuretano, resinas, etc, a pesar de lo cual es también un producto tóxico. Como tal, se debe etiquetar con el correspondiente pictograma de la calavera.

La política global y la legislación cada vez más restrictiva fuerza a la eliminación de sustancias CMR (Cancerígenas, Mutagénicas y tóxicas para la Reproducción) y tóxicas. Se impone, como parte de este trabajo, el objetivo de eliminar el TDI de la formulación.

A continuación – tabla 3.41 - una comparativa de las propiedades físicas y químicas de los isocianatos que pudieran servir de sustituto del TDI [139]. Se incluye el precio de compra.

	TDI	MDI(*)	HDI(*)	IPDI(*)
Pm (g/mol)	174	250	168	222
Densidad (g/cm ³)	1,22	1,23	1,04	1,06
P. de vapor (mmHg, 25°C)	0,05	0,00014	0,05	0,0003
Punto ignición (°C)	135	195	140	155
Precio (Euros/kg.) [77]	2,43	1,22	4,78	4,69

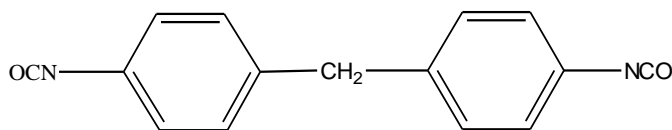
Tabla 3.41. Propiedades de isocianatos

(*) MDI = Metil-difenil-diisocianato
 HDI = Hexametileno-diisocianato
 IPDI= Isoforon-diisocianato

La mayoría de los isocianatos de bajo peso molecular pueden provocar reacciones alérgicas en personas sensibles. Adicionalmente, los grupos reactivos –NCO reaccionan con los grupos funcionales en el organismo humano, una vez que han entrado en contacto con él, por ejemplo, mediante inhalación. Según aumenta el peso molecular, es decir a menor presión de vapor, estos riesgos se reducen. Por lo tanto, se procura utilizar isocianatos del mayor peso molecular posible para facilitar su manipulación en condiciones de seguridad e higiene laborales adecuadas.

La tabla anterior muestra, que el producto que sobresale como sustituto es, claramente, MDI, incluyendo su precio de compra sensiblemente más bajo que los del resto.

Por lo tanto, será MDI el isocianato a utilizar en el presente desarrollo:



Peso molecular = 250 g/mol Peso equivalente = 125 g/eq.

El isocianato industrial utilizado presenta un peso equivalente de 132 g/eq, lo que significa que no es monomérico completamente.

Los grupos isocianato reaccionarán con los grupos –OH del polímero epoxi. Durante la fase de polimerización de la resina epoxi, cada vez que reacciona una molécula de mono- o dialcohol con un grupo oxirano, se genera un grupo –OH secundario en la cadena polimérica. Por lo tanto, el número de grupos –OH existentes será el mismo del número de equivalentes conjunto de mono – y dialcohol dosificados.

Recuperando los datos de la composición inicial, se comprueba que se adicionan 0.06953 equivalentes de mono- y dialcohol en conjunto, por lo que se debería adicionar la misma cantidad de isocianato: 0.06953 equivalentes.

COMPOSICIÓN INICIAL

ENSAYO INICIAL

Epoxi (%)	17,5
Bisfenol-A (%)	5,5
Fenol (%)	2,0
C. en sólidos (%)	25,0
nº eq. Epoxi	0,09409
nº eq. Dialcohol	0,04825
nº eq. Monoalcohol	0,02128
Σ nº eq. -OH	0,06953
Σ nº eq. Epoxi tras la reacción	0,02458

(*) Suponiendo la reacción hasta reacción completa.

Esto significa la adición a la formulación llevada a 100% de

$$0.06953 \text{ eq} \times 132 \text{ g/eq} = 9.178 \text{ g de MDI}$$

Sin embargo, la reacción química entre los grupos isocianato y los –OH de la cadena polimérica se lleva a cabo en el interior del horno de secado y polimerización de la pintura. Recordando la figura 3.24, una vez que se inician estas reacciones se produce un incremento exponencial de la viscosidad, y la movilidad de las moléculas de isocianato se va a ver seriamente dificultada al principio e impedida a partir de un punto. Consecuentemente, se procura adicionar un exceso de grupos isocianato al sistema.

La temperatura de desbloqueo de los grupos isocianato debe ser tal que el horno de las instalaciones del mercado sea capaz de alcanzar y mantener durante un tiempo suficiente para que las reacciones de entrecruzamiento se lleven a cabo de la manera más completa posible. Las condiciones de secado establecidas para las pinturas de electrodeposición son de 30 minutos a 180°C, tiempo total. En estas condiciones, se asegura que la pintura se mantendrá 15 minutos a 175 °C, temperatura objeto.

Existe un factor final, muy importante, a tener en cuenta. El isocianato bloqueado es una especie química orgánica insoluble en agua. Por el contrario, una vez producida la reacción de neutralización del polímero epoxi, este se convierte en soluble/dispersable en agua. Además, la propia neutralización implica la adición de una cantidad importante de agua. Se tiene mezclados, entonces, una dispersión en agua de polímero epoxi y un isocianato bloqueado insoluble en agua. En estas condiciones, el sistema acuoso admite una proporción máxima de producto insoluble en agua. A partir de esta proporción máxima, la mezcla se vuelve inmanejable por la alta viscosidad y por la aparición de grumos. Por lo tanto, independientemente de la cantidad calculada de isocianato que se necesite adicionar, será este límite el que marque la proporción máxima de isocianato bloqueado que se pueda adicionar al sistema.

Utilizando toda la información anterior, en esta parte de los ensayos se deben analizar los siguientes aspectos:

- I.) Los agentes bloqueantes en sí.
- II.) Estudio de la estabilidad, [112], [113], del isocianato bloqueado para el caso de cada agente bloqueante.
- III.) Admisión máxima de isocianato bloqueado sobre la laca para cada agente bloqueante.
- IV.) Comprobación de la temperatura de desbloqueo para cada agente bloqueante.

El impacto de los agentes bloqueantes en los VOC ya se ha analizado en el capítulo 3.1.1.

I.) Los agentes bloqueantes en sí

Se toman los alcoholes y glicoles de uso común en la actualidad, evitando la introducción de nuevas materias primas: n-Butanol, iso-Butanol, Propanol, iso-Propanol, BG, PG, BDG, Buotxipropanol y Fenoxipropanol. Según la experiencia, el isocianato bloqueado presenta una relación:

50 % isocianato
50 % agente bloqueante

Esta será, por tanto, la relación de partida para las alternativas en esta serie de ensayos. En la tabla 3.42, se presentan los resultados; los cálculos realizados, en el Anexo 1. Además, en esta tabla se listan los agentes bloqueantes seleccionados de entre los productos conocidos. En este primer paso se bloquea el isocianato únicamente con un único agente cada vez, con objeto de comprobar el efecto de cada uno por separado. En esta tabla se observa que utilizando la relación isocianato: agente

bloqueante indicada, aparecen, por una parte, excesos importantes de agente bloqueante que no pueden reaccionar y, por otra parte, faltas de agente bloqueante. Con objeto de obtener relaciones más ajustadas para todos los casos, se realiza un recálculo para cada agente bloqueante. Los resultados se muestran en la tabla 3.43; se ha intentado alcanzar un exceso de agente bloqueante entre 1,0 y 2,0 %.

CÁLCULO AGENTES BLOQUEANTES

Composición inicial: 50 % MDI ==> 50g/132 g/eq = 0,3788 eq isocianato.
50 % Agente bloqueante.

	Pm (g/mol)	P eq (g/eq)	Precio (€/kg)	Nº eq en 50 g Ag. bloqueante	Nº eq sin reaccionar	Exceso bloqueante (g)
n-Butanol	74	74	0,78	0,6757	0,2969	21,97
iso-Butanol	74	74	0,82	0,6757	0,2969	21,97
Propanol	60	60	1,23	0,8333	0,4545	27,27
iso-Propanol	60	60	1,27	0,8333	0,4545	27,27
Butilglicol	118	118	0,82	0,4237	0,0449	5,3
Propilglicol	104	104	1,77	0,4808	0,102	10,6
Butildiglicol	162	162	1,23	0,3086	-0,0702	-11,4
Butoxiopropanol	132	132	1,57	0,3788	0,0	0,0
Fenoxipropanol	152	152	2,60	0,329	-0,0498	-7,6

Tabla 3.42. Cálculo de agentes bloqueantes

El proceso de preparación de cada uno de los productos de isocianato bloqueado es el mismo en todos los casos y consta de dos pasos:

- Adición de la cantidad de isocianato.
- Dosificación lenta del agente bloqueante.

La adición del agente bloqueante sobre el isocianato debe realizarse lentamente, dado que la reacción es exotérmica. Se mantiene una refrigeración suficiente para que durante el proceso la temperatura no supere los 60°C durante la adición de los alcoholes. El tamaño de la muestra que se prepara cada vez es siempre de 3 kg, y el lote del isocianato MDI es en todos los casos el mismo. Las composiciones que se preparan son las correspondientes a la tabla 3.43.

RECÁLCULO AGENTES BLOQUEANTES

	Relación ajustada		Nº equivalentes		% eq bloqueante sin reaccionar
	(%) NCO	(%) Bloqueante	NCO	Bloqueante	
n-Butanol	63,7	36,3	0,4826	0,4905	1,63
iso-Butanol	63,7	36,3	0,4826	0,4905	1,63
Propanol	68,4	31,6	0,5182	0,5267	1,64
iso-Propanol	68,4	31,6	0,5182	0,5267	1,64
Butilglicol	52,5	47,5	0,3977	0,4025	1,2
Propilglicol	55,5	44,5	0,4205	0,4279	1,76
Butildiglicol	44,5	55,5	0,3371	0,3426	1,63
Butoxiopropanol	49,6	50,4	0,3758	0,3818	1,6
Fenoxipropanol	46	54	0,3485	0,3553	1,9

Tabla 3.43. Recálculo de agentes bloqueantes

II.) Estudio de la estabilidad [112], [113] del isocianato bloqueado

El compuesto MDI de partida presenta la propiedad de cristalizar a temperaturas menores de, aproximadamente, 15°C. Será esta, por tanto, una comprobación fundamental.

Cada muestra preparada se evaluará [122] en cuanto:

- Aspecto.
- Tendencia a cristalizar.

El aspecto debe ser transparente, de color marrón claro y para evaluar la tendencia a cristalizar, se mantendrán de cada muestra cantidades de 0,5 kg a temperaturas de 15°C, 10°C y 5°C durante 24 horas. Al cabo de este tiempo se evaluará el posible enturbiamiento de la muestra y la aparición de poso. No se ensaya a temperaturas menores, ya que no son representativas de las posibilidades reales que pudieran suceder durante el proceso de producción y almacenamiento. Los resultados se presentan en la tabla 3.44.

RESULTADOS AGENTES BLOQUEANTES

Composiciones según figura 3.72.

Muestras mantenidas 24 h a las temperaturas indicadas.

	T ₂ = 15°C	T ₂ = 10°C	T ₂ = 5 °C
n-Butanol	transparente	transparente	transparente
iso-Butanol	transparente	transparente	transparente
Propanol	transparente	transparente	transparente
iso-Propanol	transparente	transparente	transparente
Butilglicol	transparente	ligera turbidez	ligera turbidez
Propilglicol	transparente	ligera turbidez	turbidez
Butildiglicol	transparente	transparente	transparente
Butoxiopropanol	transparente	transparente	transparente
Fenoxipropanol	transparente	transparente	transparente

Tabla 3.44. Resultados agentes bloqueantes individuales

En las muestras únicamente se apreciaba una ligera turbidez en los casos de utilizar butilglicol y propilglicol como agentes bloqueantes. En ningún caso aparece poso. Por lo tanto, esta serie de ensayos no permite descartar ningún agente bloqueante.

III.) Admisión máxima de isocianato bloqueado sobre la laca

Con objeto de reducir la extensión del plan de ensayos, de las tres posibilidades de neutralización pendientes, se selecciona una para esta parte: neutralización con ácido acético y su grado de neutralización asociado del 45%.

- $EEW_f = 500 \text{ g/eq}$
- Adición de 1% de disolvente orgánico durante la polimerización de la resina epoxi.
- 0.06% catalizador
- Relación de aminas: DEA : DMAPA = 2 : 1
- Ácido de neutralización: ácido acético.
- Grado de neutralización: 45%.

Las cantidades adicionadas a la laca seleccionada de cada una de las nueve variantes de isocianato bloqueado son: 15% - 20% - 25% en un primer paso y, con objeto de ajustar el porcentaje final al máximo, de 21% - 22% - 23% - 24%, en un segundo. El criterio para determinar el límite de admisión de isocianato bloqueado consiste en la aparición de grumos, poso u otra manifestación de incompatibilidad y en la evolución de la viscosidad. En las tablas 3.45 y 3.46, se presentan los valores de equivalentes isocianato adicionados en cada caso y los resultados de viscosidad y aparición de grumos. En ambas tablas, la valoración de los grumos se realiza siguiendo las siguientes cotaciones:

- 0 → sin grumos
- 0+ → espesamiento acentuado (sin grumos)
- 1 → pocos grumos
- 2 → muchos grumos

RESULTADO ENSAYOS CON AGENTES BLOQUEANTES (1)

RESULTADO ENSAYOS CON FENOL BLOQUEANTE (%)											
Agente bloqueante	Relación		Adición Isocianato bloqueado								
	%	%	Nº eq - NCO	15% Visc. ICI 25°C (mPa*s)	Grumos (*)	Nº eq - NCO	20% Visc. ICI 25°C (mPa*s)	Grumos (*)	Nº eq - NCO	25% Visc. ICI 25°C (mPa*s)	Grumos (*)
	NCO	Bloqueante									
Butanol	63,7	36,3	0,0724	155	0	0,0965	395	0	0,1207	No medible	1 a 2
iso-Butanol	63,7	36,3	0,0724	160	0	0,0965	390	0	0,1207	No medible	1 a 2
Propanol	68,4	31,6	0,0777	140	0	0,1036	395	0	0,1296	No medible	1 a 2
iso-Propanol	68,4	31,6	0,0777	145	0	0,1036	400	0	0,1296	No medible	2
Butilglicol	52,5	47,5	0,0597	150	0	0,0795	410	0	0,0994	No medible	1 a 2
Propilglicol	55,5	44,5	0,0631	150	0	0,0841	405	0	0,1051	No medible	2
Butildiglicol	44,5	55,5	0,0506	165	0	0,0674	420	0	0,0843	No medible	1 a 2
Butoxipropanol	49,6	50,4	0,0564	175	0	0,0752	430	0	0,094	No medible	2
Fenoxipropanol	46	54	0,0523	180	0	0,0697	450	0	0,0871	No medible	1 a 2

Tabla 3.45 Ensayos adición isocianato bloqueado (1)

RESULTADO ENSAYOS CON AGENTES BLOQUEANTES (2)

Agente bloqueante	Relación		Adición Isocianato bloqueado								
	%	%	Nº eq - NCO	21%	Grumos (*)	Nº eq - NCO	22%	Grumos (*)	Nº eq - NCO	23%	Grumos (*)
	NCO	Bloqueante		Visc. ICI 25°C			Visc. ICI 25°C			Visc. ICI 25°C	
				(mPa*s)			(mPa*s)			(mPa*s)	
Butanol	63,7	36,3	0,1013	555	0	0,1062	No medible	0+	0,111	No se ensaya	
iso-Butanol	63,7	36,3	0,1013	550	0	0,1062	No medible	0+	0,111	No se ensaya	
Propanol	68,4	31,6	0,1088	No medible	1	0,114	No se ensaya		0,1192	No se ensaya	
iso-Propanol	68,4	31,6	0,1088	No medible	1	0,114	No se ensaya		0,1192	No se ensaya	
Butilglicol	52,5	47,5	0,0835	No medible	1	0,0875	No se ensaya		0,0915	No se ensaya	
Propilglicol	55,5	44,5	0,0883	No medible	1	0,0925	No se ensaya		0,0967	No se ensaya	
Butildiglicol	44,5	55,5	0,0708	585	0	0,0742	No medible	0+	0,0775	No se ensaya	
Butoxipropanol	49,6	50,4	0,0789	600	0	0,0827	No medible	1	0,0864	No se ensaya	
Fenoxipropanol	46	54	0,0732	610	0	0,0767	No medible	1	0,0802	No se ensaya	

Tabla 3.46. Ensayos adición isocianato bloqueado (2)

Aparecen casos – marcados en rojo – en los que no se logra adicionar la cantidad de isocianato necesaria, calculada anteriormente, 0,06953 equivalentes.

Tras estas series de ensayos se define que la cantidad de isocianato bloqueado a adicionar a la laca es del 20 %, independientemente del agente bloqueante, ya que los datos indican un muy similar comportamiento de todos ellos.

Un último punto a cubrir: el ajuste a viscosidad del producto mediante la adición de agua desionizada. La viscosidad del producto debe encontrarse entre 50 – 70 mPa*s (ICI 25°C). Los datos obtenidos para la adición del 20% de isocianato bloqueando según distintas adiciones de agua desionizada y para cada agente bloqueante se presentan en la tabla 3.47.

AJUSTE A VISCOSIDAD FINAL

Agente bloqueante	Adición agua desionizada (%)				
	0	5	10	15	20
Butanol	395	300	175	95	55
iso-Butanol	390	305	170	90	55
Propanol	395	295	170	95	60
iso-Propanol	400	310	180	95	50
Butilglicol	410	305	175	95	55
Propilglicol	405	300	170	90	50
Butildiglicol	420	310	175	90	55
Butoxiopropanol	430	315	180	95	60
Fenoxipropanol	450	320	180	95	60

Tabla 3.47 Ajuste a viscosidad final

Gráficamente se presentan estos datos en la figura 3.30.

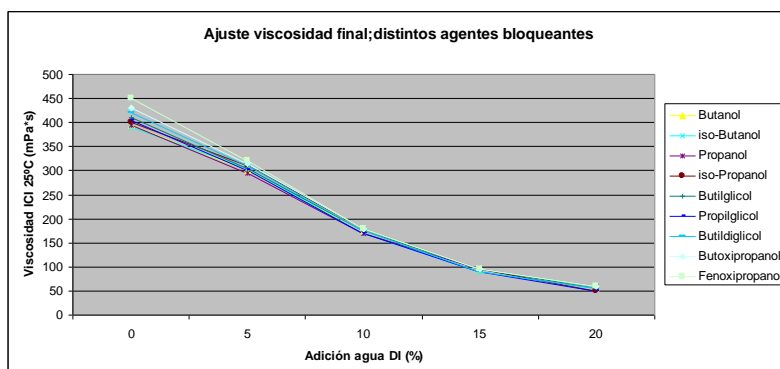


Figura 3.30. Gráfica de los datos de la tabla 3.47.

Las viscosidades convergen a medida que aumenta el porcentaje de adición de agua desionizada, como consecuencia del gran factor de dilución que se está incluyendo.

Como conocimiento final de esta serie de ensayos, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- Adición de isocianato bloqueado: 20%.
- Ajusta final a viscosidad mediante adición de 20% de agua.

La composición del producto que se ha desarrollado y ensayado hasta este momento se puede ver en la tabla 3.48.

Producto 1:

EEW (f) = 500 g/eq
 DEA : DMAPA = 2 : 1
 Neutralización hasta 45% con HAc

	% Parcial	% Total
Polimerización epoxi	25,00%	25,0%
Reacción con aminas	4,35%	29,35%
Neutralización	31,35%	60,7%
Adición isocianato bloqueado	20,00%	80,7%
Ajuste final viscosidad	20,00%	100,7%

Tabla 3.48. Composición Producto 1.

Cerrada la última parte del desarrollo de la composición, se pueden ya acometer los ensayos de:

IV.) Comprobación de la temperatura de desbloqueo

Esta temperatura indica en qué momento se iniciarán las reacciones de entrecruzamiento entre los grupos isocianato desbloqueados y los grupos –OH de la resina y depende del agente bloqueante utilizado; se mantiene la selección de la laca anterior (neutralización con ácido acético). Este entrecruzamiento o reticulación genera las resistencias químicas de la pintura aplicada y secada. A medida que aumenta el nivel de reticulación, aumentan las resistencias químicas. Planteando un ensayo de resistencia química, se puede evaluar el grado de reticulación. Este ensayo es el de la resistencia a la metil-isobutil-cetona (MIBK) [115], que es un potente disolvente de todo tipo de pinturas.

Los ensayos, entonces, se plantean según sigue:

a.) Variante de dispersión epoxi neutralizada, que dará lugar al denominado **Producto -1**:

Las cantidades de producto preparado son las siguientes:

- 20 kg de dispersión de resina epoxi neutralizada.
- Se reparte en 2 kg para cada una de las nueve variantes de isocianato bloqueado.
- Para disponer de 0,4 kg para cada una de las tres cantidades adicionadas de isocianato bloqueado.

Los parámetros correspondientes a la formación de la dispersión de resina epoxi neutralizada se muestran a continuación.

Fase de polimerización resina epoxi:

EEW_f = 509 g/eq
 Viscosidad ICI 125°C = 115 mPa*s

Fase adición aminas:

DEA : DMAPA = 2 : 1
 Viscosidad ICI 125°C = 415 mPa*s

Fase de neutralización al 45% con ácido acético:

Viscosidad ICI 25°C = 80 mPa*s
 Tamaño de partícula = 165 nm

Comparando con los datos del desarrollo mencionados hasta ahora, se confirman los valores de los parámetros obtenidos hasta ahora.

A este producto se le adiciona un 20% de isocianato bloqueado con cada uno de los nueve agentes bloqueantes identificados y se ajustan a viscosidad con la cantidad de agua desionizada. Se forman, por tanto, nueve lacas de cataforesis que se diferencian, únicamente, en el tipo de agente bloqueante del isocianato, y que pueden formar los baños correspondientes según lo descrito en el Anexo 2:

Laca (cada una de las nueve)	31,2%	→ 3120 g
Pasta	10,4%	→ 1040 g
Agua desionizada	58,4%	→ 5840 g

Todas las aplicaciones se llevan a cabo en las condiciones Standard indicadas al inicio de este capítulo.

Las probetas así aplicadas, una vez fuera del baño de electrodeposición, se lavan con agua desionizada y se dejan escurrir durante 2 minutos. A continuación, se secan en estufa a la temperatura deseada. Las temperaturas objeto de secado serán, como ya se ha mencionado, 15 minutos a:

140°C - 150°C – 160°C – 170°C – 180°C

Para cada temperatura de secado se aplican 3 probetas. Con objeto de asegurar que las probetas se mantienen realmente durante el tiempo deseado a las temperaturas prefijadas, se determina mediante termógrafo, la temperatura que recibe la probeta. Un ejemplo de determinación de la temperatura objeto alcanzada en la estufa ajustada para 175°C se puede ver en la figura 3.31.

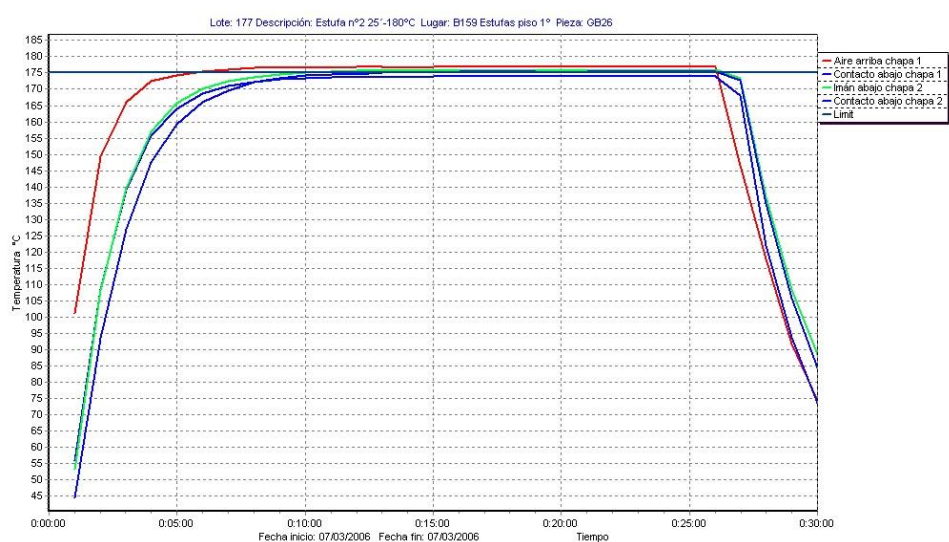


Figura 3.31. Curva termógrafo; estufa ajustada para 175°C temperatura objeto.

Se comprueba que cada probeta con cada pintura presenta un espesor de 20+- 1 µm.

El entrecruzamiento o reticulación genera las resistencias químicas de la pintura aplicada y secada. A medida que aumenta el nivel de reticulación, aumentan las resistencias químicas. Planteando un

ensayo de resistencia química, se puede evaluar el grado de reticulación. Este ensayo es el de la resistencia a la metil-isobutil-cetona (MIBK), que es un potente disolvente de todo tipo de pinturas.

El ensayo se realiza de la siguiente manera:

- Se coloca la probeta pintada y seca en posición horizontal.
- Se recorta un cuadrado de algodón de 10 cm x 10 cm.
- Se fija este algodón a una pesa de 1 kg.
- La pesa, a su vez, dispone de mango.
- Se impregna el algodón con 20 cm³ MIBK.
- Se comienza a mover la pesa con la ayuda del mango de la nuez hacia delante y atrás, recorriendo el mismo trayecto de aproximadamente 10 cm de longitud.
- Se cuentan los movimientos individuales que resiste la pintura antes de ser eliminada por la acción del disolvente y se evalúa visualmente el estado en que queda la pintura en la zona de influencia del disolvente.

El disolvente MIBK es extremadamente volátil, por lo que, al cabo de un cierto tiempo, el algodón impregnado se seca y los movimientos individuales generan una abrasión más que una disolución de la película de pintura. Por esta razón, cada 50 movimientos individuales, se vuelve a impregnar el algodón con otros 20 cm³ de MIBK.

Los resultados numéricos de resistencia al disolvente MIBK se presentan en la tabla 3.49.

RESISTENCIA A MIBK

Tiempo de secado: 15 minutos a T° objeto
Media de movimientos individuales de ida y vuelta de las tres probetas.

Agente bloqueante	Temperatura de secado, T° objeto				
	140°C	150°C	160°C	170°C	180°C
Butanol	2	8	19	148	323
iso-Butanol	2	5	17	139	331
Propanol	3	7	18	145	325
iso-Propanol	3	8	18	147	329
Butilglicol	7	43	72	186	330
Propilglicol	9	44	74	179	324
Butildiglicol	11	47	78	182	343
Butoxiopropanol	4	11	21	151	331
Fenoxipropanol	5	14	25	160	340

Tabla 3.49. Resistencia a MIBK

Estos valores se muestran gráficamente en la figura 3.32.

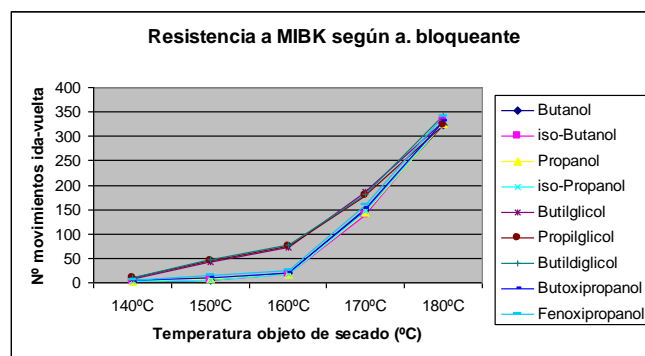


Figura 3.32. Gráfico resultados resistencia MIBK.

De estos resultados se comprueba claramente la mayor facilidad de desbloqueo del isocianato cuando los agentes bloqueantes son:

Butilglicol * Propilglicol * Butildiglicol

Los alcoholes son menos reactivos que los glicoles, y esto se comprueba de la misma manera con una mayor temperatura de desbloqueo. Lo mismo sucede con butoxipropanol y fenoxipropanol.

Recordando las condiciones de secado en las líneas existentes, 30 minutos a 180°C, la opción más efectiva se basa en el bloqueo del isocianato con los tres glicoles indicados anteriormente. Aparece un fenómeno adicional a resolver. Se observa la superficie de la película de pintura aplicada y se comprueba que esta es muy rugosa en los casos de los agentes bloqueantes butanol, isobutanol, propanol e isopropanol. El mejor aspecto superficial [122] se observa utilizando los agentes bloqueantes por orden decreciente en la siguiente serie:

fenoxipropanol – butoxipropanol – butildiglicol – butilglicol – propilglicol

La razón para las diferencias de aspecto se atribuyen a que los agentes bloqueantes, al desbloquear dentro del horno, deben abandonar la película de pintura. En el caso de los alcoholes, éstos se eliminan de la película de forma más repentina, por lo que producen, en su salida, daños en la propia superficie. La película, que ya comienza a secar, se ve perforada desde el interior por la salida de los agentes bloqueantes. A medida que el peso molecular del agente bloqueante aumenta, esta salida de la película se realiza más lentamente, produciendo un menor daño. Del mismo modo, se observa, que, utilizando únicamente un agente bloqueante, este, una vez que se inicia el proceso de desbloqueo, debe abandonar la película de pintura, y esto se producirá en una franja concentrada en el tiempo. Siguiendo este pensamiento, se proceden a ensayar diferentes variantes de combinaciones de agentes bloqueantes, y con los resultados obtenidos, el estudio se concentra en los agentes

Butilglicol y Butildiglicol

Además, según la tabla 3.42, son de precio de compra asequible. El único criterio de evaluación será el del aspecto superficial de la capa de pintura una vez seca.

Los cálculos asociados se basan en una serie de criterios:

- Según las conclusiones de la tabla 3.45, la adición de isocianato bloqueado debe ser del 20%. En estas condiciones, en el caso del bloqueo con butildiglicol, no se consigue incorporar el nº de equivalentes de isocianato necesarios – 0,06953 – sino únicamente 0,0674, aunque esto no se note en la resistencia a MIBK.
- Se parte de la composición del isocianato bloqueado con butilglicol; se consiguen las siguientes ventajas:

** Se minimiza la pérdida en horno.

** Se hace menos crítico a la cristalización el mismo isocianato bloqueado.

Por lo tanto, las relaciones BG : BDG a ensayar serán: 3 : 1, 2 : 1 y 1 : 1. Los cálculos se encuentran en el Anexo 1 y los resultados correspondientes se presentan en la siguiente tabla 3.50.

CÁLCULO MEZCLA AGENTES BLOQUEANTES

Agentes bloqueantes: Butilglicol (BG) y Butildiglicol (BDG)

Relación de partida: bloqueo con BG:

nº equivalentes NCO= 0.3977

nº equivalentes de agente bloqueante= 0.3977 + 1.2% (Tabla 3.43) = 0.4025

Relaciones nº eq BG : nº eq BDG					
3 a 1		2 a 1		1 a 1	
Nº eq BG	Nº eq BDG	Nº eq BG	Nº eq BDG	Nº eq BG	Nº eq BDG
0.3019	0.1006	0.2683	0.1342	0.20125	0.20125
Peso BG (g)	Peso BDG (g)	Peso BG (g)	Peso BDG (g)	Peso BG (g)	Peso BDG (g)
35.6	16.3	31.7	21.7	23.7	32.6

Tabla 3.50. Cálculo mezcla de agentes bloqueantes

Se añade la misma cantidad de cada una de las tres variantes de bloqueo del isocianato que en el caso de la serie anterior de ensayos (20%) sobre la dispersión de resina epoxi neutralizada. Seguidamente se ajusta a viscosidad con la adición de 20% de agua desionizada. Los tres baños se forman según la mezcla laca – pasta – agua indicada anteriormente y se aplican las probetas en idénticas condiciones a las de la serie anterior. Las probetas se evalúan visualmente en lo referente al aspecto superficial, obteniéndose:

Relación de agentes de bloqueo (BG : BDG)	Viscosidad final ICI 25°C (mPa*s)	Aspecto superficial
3 : 1	60	Regular
2 : 1	55	Bueno
1 : 1	60	Bueno

En la lista anterior, también los datos de viscosidad tras el ajuste. Se obtienen dos posibilidades claramente mejores. A partir de una cierta proporción de BG, su menor índice de evaporación frente al BDG, hace que durante el proceso de desbloqueo se deba eliminar de la película de pintura una cantidad importante al mismo tiempo, dañando la superficie en este proceso, ya que la película de pintura aún se mantiene húmeda por acción de la pequeña cantidad de BDG.

La posibilidad de seleccionar entre las dos alternativas la proporciona el ensayo de pérdida en horno. Debido al menor peso molecular del BG, es de esperar que la variante de bloqueo con la relación:

$$\text{BG : BDG} = 2 : 1$$

presente valores de pérdida en horno menores, frente a la relación 1 : 1.

Cerrado el problema del bloqueo del isocianato, se debe retomar el punto pendiente de terminar de seleccionar uno de los tres ácidos de neutralización a emplear: fórmico, láctico o acético, mediante el ensayo de redisolución ya aludido al final del capítulo 3.1.3.

El ensayo de redisolución se basa en el hecho de que, una vez finalizado el pintado de la pieza, esta permanece aún sumergida en la cuba de pintura y, por tanto, sometida al efecto de la propia pintura. La pintura de la cuba es capaz de re-disolver en cierta medida la capa de pintura ya electrodepositada y de reducir, por tanto, el espesor aplicado, debido a las influencias combinadas del contenido en disolventes y de la cantidad y tipo de ácido de neutralización presente.

El procedimiento del ensayo de redisolución consiste en:

- i. Formación de los baños correspondientes con las tres lacas en fase de desarrollo.

Las tres lacas son:

a.) $EEW_f = 500 \text{ g/eq}$	b.) $EEW_f = 500 \text{ g/eq}$	c.) $EEW_f = 600 \text{ g/eq}$
DEA : DMAPA = 1 : 1	DEA : DMAPA = 2 : 1	DEA : DMAPA = 2 : 1

Que se neutralizarán, a su vez cada una de ellas, de tres formas diferentes:

- Hasta 45% con ácidos láctico y acético.
- Hasta 35% con ácido fórmico.

A cada una se le adiciona 20% de isocianato bloqueado según se ha fijado y se le ajusta a viscosidad con la adición de 20% de ADI. Dado que los parámetros de las nueve lacas resultantes no difieren sustancialmente entre sí, todos los correspondientes baños se forman con las mismas proporciones (ver anexo 2), ya ha mostrado en el apartado v anterior, a saber:

Laca (cada una de las nueve)	31,2%	➔ 3120 g
Pasta	10,4%	➔ 1040 g
Agua desionizada	58,4%	➔ 5840 g

El tamaño de los baños de aplicación y de redisolución es de 5 kg cada uno.

- ii. Aplicación de cada baño.

La aplicación se realiza según las condiciones Standard descritas al inicio de este capítulo.

A continuación, se sumerge la probeta hasta la mitad de su altura en un baño de idéntica composición al de la aplicación, donde, en condiciones de agitación y temperatura constantes, se mantiene la probeta durante diferentes tiempos. Finalmente se saca la probeta, se lava, se estufa en condiciones predeterminadas y se determinan los espesores en las zonas que han permanecido

sumergidas y no sumergidas. Se toman los datos para cada tiempo de permanencia semi-sumergida en el baño. Las condiciones de ensayo en el baño de redisolución son las siguientes:

- Tiempo de ensayo: 5 – 10 – 15 – 20 – 25 – 30 minutos
- Temperatura del baño: 32°C
- Agitación: 50 r.p.m
- Las condiciones de secado en estufa en todos los casos son: 20 minutos a 180°C

Los resultados numéricos para el caso a.) se muestran en la tabla 3.51. Para el caso b.) en la tabla 3.52 y para el caso c.) en la tabla 3.53. Las gráficas de los datos anteriores se encuentran en las figuras 3.33, 3.34 y 3.35, respectivamente.

EEW final = 500 g/eq
DEA : DMAPA = 1 : 1

Tiempo inmersión (min)	HLA Espesor (μm)	HAc Espesor (μm)	HFO Espesor (μm)
0	20	19,5	20,5
5	20	19,5	20
10	19,5	19,5	19
15	19	19	18
20	18	19	17,5
25	17,5	18,5	16,5
30	17,5	18,5	16

Tiempo inmersión (min)	HLA Variación espesor (%)	HAc Variación espesor (%)	HFO Variación espesor (%)
0	0	0	0
5	0	0	2,4
10	2,5	0	7,3
15	5	2,6	12,2
20	10	2,6	14,6
25	12,5	5,1	19,5
30	12,5	5,1	22

Tabla 3.51. Redisolución EEW_f=500 g/eq; DEA:DMAPA=1:1

EEW final = 500 g/eq
DEA : DMAPA = 2 : 1

Tiempo inmersión (min)	HLA Espesor (μm)	HAc Espesor (μm)	HFO Espesor (μm)
0	20	20	19,5
5	19,5	19,5	19
10	19	19,5	18
15	19	19,5	17
20	18,5	19	16,5
25	18,5	18,5	16
30	17,5	18,5	16

Tiempo inmersión (min)	HLA Variación espesor (%)	HAc Variación espesor (%)	HFO Variación espesor (%)
0	0	0	0
5	2,5	2,5	2,6
10	5	2,5	7,7
15	5	2,5	12,8
20	7,5	5	15,4
25	7,5	7,5	18
30	12,5	7,5	18

Tabla 3.52. Redisolución EEW_f=500 g/eq; DEA:DMAPA=2:1

3. Desarrollo y Puesta en Producción

EEW final = 600 g/eq

DEA:DMAPA = 2 : 1

Tiempo inmersión (min)	HLa Espesor (μm)	HAc Espesor (μm)	HFo Espesor (μm)
0	19,5	20,5	19,5
5	19,5	20	18,5
10	19	20	18
15	18,5	19,5	17,5
20	18	19,5	16
25	17,5	19	15,5
30	16,5	18,5	15,5

Tiempo inmersión (min)	HLa Variación espesor (%)	HAc Variación espesor (%)	HFo Variación espesor (%)
0	0	0	0
5	0	2,4	5,1
10	2,6	2,4	7,7
15	5,1	4,9	10,3
20	7,7	4,9	18
25	10,3	7,3	20,5
30	15,4	9,8	20,5

Tabla 3.53. Redisolución $EEW_f=600$ g/eq; DEA:DMAPA=2:1

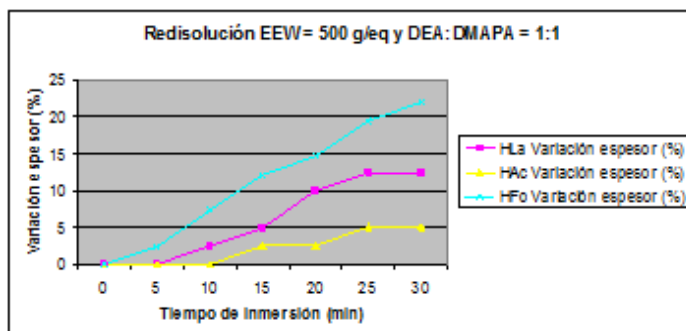


Figura 3.33 Gráfica datos de tabla 3.51.

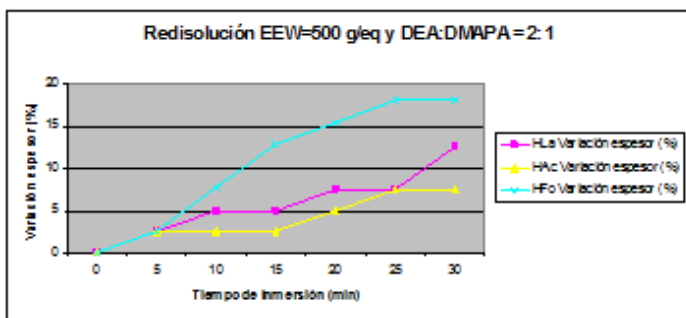


Figura 3.34. Gráfica datos de tabla 3.52.

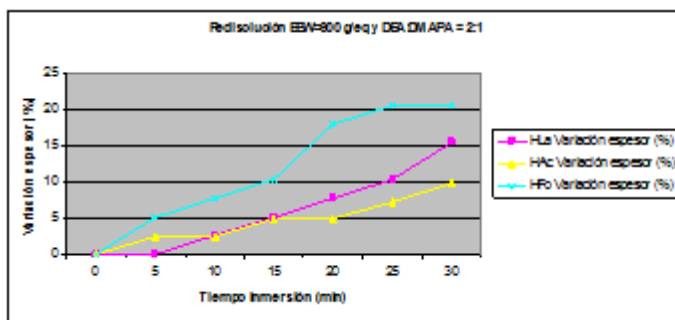


Figura 3.35. Gráfica datos de tabla 5.53

Las conclusiones de estos ensayos son los siguientes.

- La variación de espesor es similar en los tres sistemas poliméricos.
- El ácido fórmico es el que mayor pérdida de espesores genera.
- El ácido acético es el que **menor** pérdida de espesores genera.
- La pérdida de espesor no depende ni del grado de polimerización inicial, ni de la relación DEA : DMAPA empleada.

Esta serie de ensayos fija como **ácido de neutralización al ácido acético**.

Considerando todos los ensayos realizados hasta este momento, se han definidos los siguientes datos:

- $EEW_f = 500, 600 \text{ g/eq}$
- Adición de 1% de disolvente orgánico durante la polimerización de la resina epoxi.
- 0.06% catalizador
- Relaciones de aminas: DEA : DMAPA = 1 : 1 y 2 : 1 para $EEW_f = 500 \text{ g/eq}$ y de 2 : 1 para $EEW_f = 600 \text{ g/eq}$.
- Ácido de neutralización: ácido acético.
- Grado de neutralización = 45 %

Como parte de las revisiones que se realizan sobre las diferentes alternativas de lacas en desarrollo, se comprueba que, la laca correspondiente al $EEW_f = 600 \text{ g/eq}$, unas horas después de adicionarle el 20% de isocianato bloqueado, comienza en presentar formación de grumos. Por lo tanto, esta variante, denominada “Producto -3”, se descarta.

3.2 Reducción del % de pérdida en horno, [121].

Este ensayo contribuye de manera importante para determinar la rentabilidad económica de la pintura y consiste en evaluar la cantidad (en g o en unidades de espesor) de material aplicado que se pierde durante el secado de la pintura en el horno. Mediante este ensayo se facilita la elección de la alternativa económicamente más rentable.

Este ensayo se basa en el hecho de que, durante el secado en el horno, la película de pintura perderá sus componentes volátiles desprendidos y permanecerá sobre la probeta, únicamente la parte sólida de la pintura. Los componentes volátiles se componen del agua desionizada, de los

disolventes orgánicos de la fórmula y de los agentes de bloqueo que se liberan durante el secado. En el presente ensayo se comparan las dos pinturas con la única diferencia de las proporciones en los agentes bloqueantes.

El procedimiento de ensayo consta de los siguientes pasos:

- 1.) Pesar tres probetas. El peso de cada una será **G₀ (g)**.
- 2.) Aplicar las probetas con la pintura en condiciones establecidas (32°C, 120'' y 200V)
- 3.) Dejar secar al aire las probetas pintadas durante 20 minutos.
- 4.) Pesar las probetas de 3.). El peso de cada una será **G₁ (g)**.
- 5.) Secar las probetas en estufa a 110°C durante 1 hora.
Este paso asegura la evaporación total del agua contenida en la película de pintura.
- 6.) Pesar las probetas de 5.). El peso de cada una será **G₂ (g)**.
- 7.) Secar las probetas en estufa en las condiciones de ensayo: 15, 20 y 25 minutos a 195°C, temperatura objeto.
- 8.) Pesar las probetas de 7.). El peso de cada una será **G₃ (g)**.

A partir de estos valores se calcula:

* Peso de la pintura aplicada y secada al aire: $G = G_1 - G_0$

* Pérdida de peso entre secado a 110°C y a la temperatura del ensayo: $PP = G_2 - G_3$

* En porcentaje:

$$(\%)PP = \frac{PP}{G} \times 100$$

En estas condiciones, los resultados del ensayo de pérdida en horno para las dos relaciones de bloqueo mencionadas, se presentan en la tabla 3.54 siguiente. Para cada parámetro definido se realiza la media. La gráfica de las medias de los datos anteriores constituye la figura 3.36.

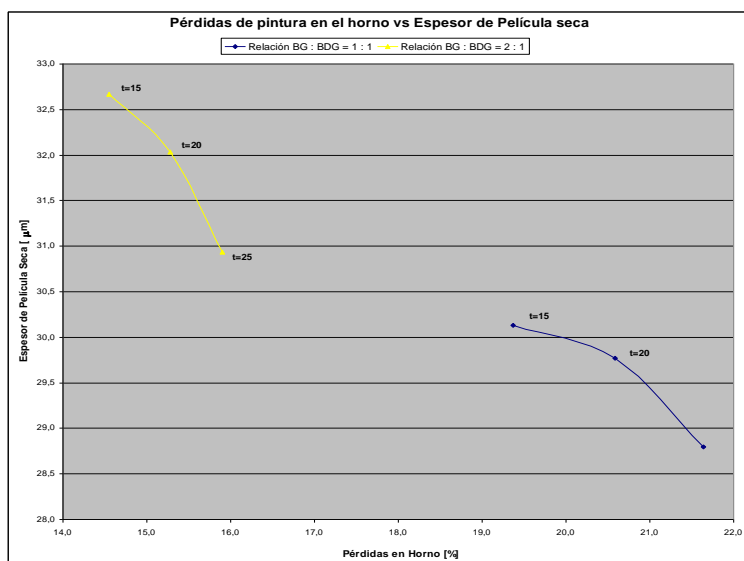


Figura 3.36. Gráfica resultados pérdida en horno

Relación agentes bloqueantes BG : BDG	Medidas				Cálculos			
	Placas normalizadas G ₀ [g]	Placas con pintura secadas al aire, 20', [g] G ₁	Placas secadas en el horno a 110 °C/1h; [g] G ₂	Placas secadas en el horno a 175 °C/15min; [g] G ₃	Cantidad de pintura aplicada [g] G	Pérdida de peso entre el secado a 110 °C y la temperatura deseada [g]	Pérdida por Reacción [%]	Espesor [μm]
1 : 1 t= 15 min	125,636	127,788	127,608	127,166	2,152	0,442	20,54	30,0
	125,39	127,512	127,398	126,978	2,122	0,42	19,79	30,0
	125,41	127,62	127,45	127,057	2,21	0,393	17,78	30,4
	125,479	127,640	127,485	127,067	2,161	0,418	19,37	30,1
1 : 1 t= 20 min	122,936	124,916	124,846	124,418	1,98	0,428	21,62	29,4
	123,108	125,192	125,076	124,65	2,096	0,426	20,32	29,9
	123,18	125,268	125,22	124,808	2,078	0,412	19,83	30,0
	123,0747	125,1253	125,0473	124,6253	2,0513	0,4220	20,59	29,8
1 : 1 t= 25 min	122,96	124,94	124,842	124,386	1,98	0,456	23,03	28,5
	123,252	125,348	125,194	124,78	2,096	0,414	19,75	29,2
	122,958	125,036	124,92	124,46	2,078	0,46	22,14	28,7
	123,057	125,108	124,985	124,542	2,051	0,443	21,64	28,8
2 : 1 t= 15 min	123,282	125,276	125,190	124,87	1,994	0,320	16,05	32,7
	123,46	125,706	125,378	125,098	2,246	0,28	12,47	33,5
	123,756	125,818	125,752	125,440	2,062	0,312	15,13	31,8
	123,499	125,600	125,440	125,136	2,101	0,304	14,55	32,7
2 : 1 t= 20 min	122,924	125,216	125,024	124,65	2,292	0,374	16,32	32,3
	123,306	125,49	125,4	125,086	2,184	0,314	14,38	32,2
	123,07	125,224	125,13	124,804	2,154	0,326	15,13	31,6
	123,1	125,31	125,185	124,847	2,21	0,338	15,28	32,0
2 : 1 t= 25 min	122,622	124,736	124,57	124,262	2,114	0,308	14,57	30,6
	122,778	124,83	124,712	124,38	2,052	0,332	16,18	30,6
	122,076	124,366	124,126	123,738	2,29	0,388	16,94	31,6
	122,492	124,644	124,469	124,127	2,152	0,343	15,90	30,9

Tabla 3.54. Resultados pérdida en horno.

Con objeto de simplificar el desarrollo, esta última serie de ensayos en la que se ha fijado la relación y tipo de agentes bloqueantes a utilizar se ha empleado sólo uno de los dos polímeros epoxi que quedan. Este polímero responde a los parámetros siguientes y configura el denominado **Producto-1**. A partir de aquí, aun falta por comprobar el comportamiento de la alternativa que da lugar al **Producto-2**, (la tercera alternativa, el "**Producto-3**" se ha descartado anteriormente, por la aparición de grumos al adicionar el isocianato bloqueado).

Con participación de la segunda alternativa válida, se evaluarán los dos aspectos siguientes que suponen alguna diferencia cualitativa:

- Espesamiento/formación de grumos tras la adición del 20% de isocianato bloqueado.
- Aspecto de las probetas aplicadas y secadas.

A este efecto, se procede según sigue:

- Preparación de cantidades de polímero epoxi hasta EEW finales teóricos de 500 g/eq.
- Modificación con amina según los valores de la tabla 3.26:

a.) Polímero de $EEW_f = 500$ g/eq se modifica con DEA : DMAPA en relación 1 : 1.

- Neutralización con ácido acético hasta alcanzar 45% de grado de neutralización. Los valores se han presentado en la tabla 3.28.
- Adición de 20% isocianato bloqueado seleccionado – bloqueado con BG : BDG en relación 2 : 1.

- Ajuste a viscosidad final mediante adición de 20% agua desionizada.

Los datos comparativos entre ambos productos finales se muestran en la tabla 3.55 siguiente.

RESULTADOS PRODUCTO-1 Y PRODUCTO-2

			EEW (f)	
Fase			500 g/eq	600 g/eq
Alargamiento epoxi	EEW (f) real		508	508
	(n/eq)			
	Viscosidad ICI 125°C		115	115
Reacción con aminas	DEA; DMAPA			
	Viscosidad ICI 125°C			
	(mPa*s)			
	1 a 1			420
Neutralización	2 a 1		415	
	Ácido acético			
	hasta 45%			
	Viscosidad ICI 25°C		80	90
Ajuste final a viscosidad	(mPa*s)			
	Tamaño de partícula		185	175
	(nm)			
	Viscosidad ICI 25°C		55	50
			PRODUCTO-1	PRODUCTO-2

Tabla 3.55. Resultados Producto-1 y Producto-2.

A continuación, se aplican probetas con Producto-2 en las condiciones standard indicadas anteriormente. El secado se realiza, como entonos los casos, en condiciones standard del laboratorio y se evalúa el aspecto superficial de las probetas pintadas. Este aspecto se compara con el obtenido para el caso del Producto-1. En ambos casos el aspecto superficial que presentan las probetas pintadas en bueno.

Finalmente, como consecuencia del desarrollo presentado a lo largo de este capítulo se obtienen las dos composiciones ya presentadas – **Producto-1** y **Producto-2** - que se deben seguir ensayando para descartar una de ellas. Las composiciones de ambos productos son muy similares y se encuentran reflejadas en la tabla 3.56.

Producto 1:		Producto 2:		
EEW (f) = 500 g/eq		EEW (f) = 500 g/eq		
DEA : DMAPA = 2: 1		DEA : DMAPA = 1: 1		
Neutralización hasta 45% con HAc		Neutralización hasta 45% con HAc		
	% Parcial	% Total	% Parcial	% Total
Polimerización epoxi	25,00%	25.0%	25,00%	25.0%
Reacción con aminas	4,35%	29.35%	3,91%	28,91%
Neutralización	31,35%	80.7%	31,35%	60.26%
Adición Isocianato bloqueado	20,00%	80.7%	20,00%	80.26%
Ajuste final viscosidad	20,00%	100.7%	20,00%	100.26%
Contenido en sólidos	39.85%		39,41%	

Tabla 3.56. Composiciones Producto-1 y Producto-2

A modo de resumen, a continuación, las características de ambos productos. Se muestra en negrita la diferencia entre ambos productos.

a.) Producto-1:

- $EEW_f = 500$ g/eq
- Adición de 1% de disolvente orgánico durante la polimerización de la epoxi.
- 0,06% catalizador
- Relación de aminas: **DEA : DMAPA = 2 : 1.**
- Ácido de neutralización: ácido acético.
- Grado de neutralización: 45%.
- Adición de 20% isocianato bloqueado con BG / BDG en relación 2 : 1.
- Ajuste a viscosidad final mediante adición de 20% agua desionizada.

b.) Producto-2:

- $EEW_f = 500$ g/eq
- Adición de 1% de disolvente orgánico durante la polimerización de la epoxi.
- 0,06% catalizador
- Relación de aminas: **DEA : DMAPA = 1 : 1.**
- Ácido de neutralización: ácido acético.
- Grado de neutralización: 45%.
- Adición de 20% isocianato bloqueado con BG : BDG en relación 2 : 1.
- Ajuste a viscosidad final mediante adición de 20% agua desionizada.

Como parte final del desarrollo de la composición del producto, se procede a realizar ensayos físico - químicos sobre los dos productos que se han seleccionado y que se revisarán en el apartado 3.4, más adelante.

3.3 Reducción de la densidad de la película seca.

Como se ha presentado en el Capítulo 1.3, la composición de un baño de cataforesis consta de:

- Laca
- Pasta
- Agua desionizada.

En la descripción de los distintos componentes de la pasta y de la función de cada uno de ellos, se indica que el catalizador facilita la reacción entre las especies químicas presentes. Es decir, cataliza la reacción entre los grupos isocianato del agente reticulante y los grupos –OH secundarios de la cadena epoxi.

El grado de entrecruzamiento de estos grupos químicos determinará las resistencias químicas de la pintura. A mayor grado de reticulación o de entrecruzamiento, mayores resistencias químicas, y viceversa. En el caso de estructuras macromoleculares complejas, la accesibilidad mutua de los grupos químicos reactivos es importante para que las reacciones entre ellos se produzcan.

En este capítulo 3 se ha mostrado, que las reacciones durante la fase de alargamiento de la resina epoxi dan lugar, tanto en el producto standard como en el de este desarrollo, a polímeros ramificados. Recordando, el producto standard se polimeriza hasta un valor de EEW (final) = 1000 g/eq, mientras que el producto del presente desarrollo lo hace hasta EEW (final)= 500 g/eq.

Combinando ambas informaciones, se pretende evaluar la posibilidad reducir la cantidad de catalizador en el baño, con objeto de poder reducir la proporción de pasta en la pintura del propio baño. La idea subyacente es que el menor impedimento estérico del producto desarrollado puede favorecer las reacciones de entrecruzamiento necesitando una menor cantidad de catalizador, es decir, necesitando una menor cantidad de pasta en la composición del baño. Dado que en la composición de la pasta intervienen componentes de densidad alta como los pigmentos, una disminución en la cantidad de pasta que interviene en la composición del baño producirá una reducción de la densidad de película seca, que constituye otro objetivo a conseguir.

A tal efecto se realiza una serie de ensayos para conocer como varía la resistencia química frente a la temperatura y al tiempo de secado. Por una parte, se realiza una evaluación de la resistencia a MIBK a medida que aumenta la temperatura de secado. Por otra, se realiza el ensayo, manteniendo la temperatura y aumentando el tiempo de secado. Para ello se aplican probetas en las condiciones estándar conocidas.

El espesor seco de la pintura es de 20 +- 1 μm . Las condiciones de secado siempre se refieren a temperatura objeto.

Las composiciones de los baños standard y con la laca de nuevo desarrollo son las siguientes (ver Anexo 2):

34,7g de Laca standard	31,2 g Laca (producto nuevo)
11,6 g de Pasta	10,4 g Pasta
53 7 g de Agua desionizada	58,4 g Agua desiuonizada

La relación standard Laca / Pasta = 3.0 y se han ajustado la mezcla para que le extracto seco del baño sea del 19%.

En primer lugar, la resistencia a la MIBK de los productos standard y nuevo a la relación standard laca /pasta, secando las probetas 15 minutos a cada temperatura objeto.

En segundo lugar, se secan las probetas de ambos productos a la misma temperatura objeto de 175 °C pero manteniendo las probetas distintos tiempos a dicha temperatura.

Los correspondientes resultados se muestran en las tablas 3.57 y 3.58, cuya representación gráfica se recoge en las figuras 3.37 y 3.38, respectivamente.

RESISTENCIA A LA MIBK (movimientos individuales)

Relación Laca / Pasta = 3.0

Secado: 15 minutos a cada temperatura objeto.

	175°C	185°C	195°C	205°C
Producto std	155	205	365	490
Producto nuevo	205	300	385	440

Tabla 3.57. Resistencia MIBK. Temperaturas distintas.

RESISTENCIA A LA MIBK (movimientos individuales)

Relación Laca / Pasta = 3.0

Secado: distintos tiempos a temperatura objeto = 175°C

	15'	20'	25'	30'
Producto std	150	200	255	305
Producto nuevo	200	245	285	315

Tabla 3.58. Resistencia MIBK. Temperatura = 175°C. Tiempos diferentes.

Gráficamente, los datos anteriores:

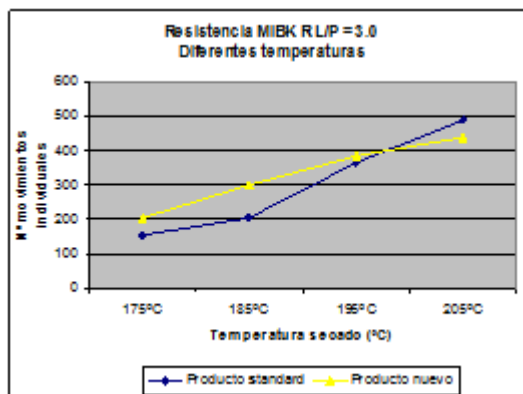


Figura 3.37. Gráfica datos de tabla 3.57.

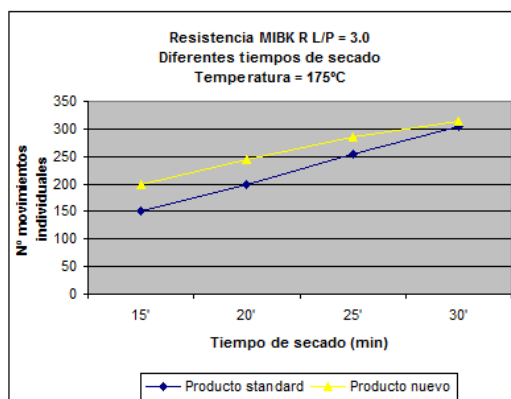


Figura 3.38. Gráfica datos de tabla 3.58.

Los datos anteriores confirman que el producto de este desarrollo es sensiblemente más reactivo que el existente. Se aprecia tanto en los secados a temperaturas crecientes como en los secados a tiempos cada vez mayores, si bien en este último caso es menos acentuado. Adicionalmente, se aprecia, que la mayor reactividad se produce a los secados más bajos; a medida que aumentan las condiciones de secado (temperatura o tiempo), el producto nuevo ya estaría prácticamente completamente reticulado, mientras que el producto standard continúa reticulando. Estos datos confirman la suposición inicial en los siguientes aspectos:

- El impedimento estérico es un elemento muy importante en las reacciones de entrecruzamiento.
- El producto nuevo desarrollado es más reactivo debido, en buena parte, al menor impedimento estérico, lo que provoca unos grados de reacción más completos ya en condiciones de secado más bajas.

- A medida que aumentan las condiciones de secado, con el producto nuevo desarrollado, ya no se genera reticulación adicional importante. Las reacciones ya se han producido antes.

Siguiendo esta línea de pensamiento, se propone reducir la cantidad de catalizador en la pasta y, así, ajustar esta cantidad a las necesidades, ahora menores, con objeto de lograr una adecuada reticulación. Sin embargo, si únicamente se reduce el catalizador por esta vía, no se logrará el objetivo de reducir la densidad de la película seca. El procedimiento ensayado es reducir la proporción de pasta en la formación del baño. Dado que el catalizador se encuentra en la pasta su proporción disminuirá en la misma medida. Se ensaya, por tanto, la resistencia a MIBK de tres relaciones Laca/Pasta diferentes: 3, 4 y 5. El secado, en todos los casos es a 175°C, temperatura objeto y se comprueba si el descenso de catalizador contenido en la pasta resulta en un descenso de la resistencia a la MIBK. Los resultados se muestran en la tabla 3.59 y, gráficamente, en la figura 3.39.

RESISTENCIA A LA MIBK (movimientos individuales)

Secado: distintos tiempos a temperatura
objeto = 175°C

	15'	20'	25'	30'
Producto nuevo R L/P = 3.0	200	240	275	310
Producto nuevo R L/P = 4.0	195	250	285	300
Producto nuevo R L/P = 5.0	165	205	235	285

Tabla 3.59. Resistencia a MIBK. Producto nuevo a diferentes R L/P

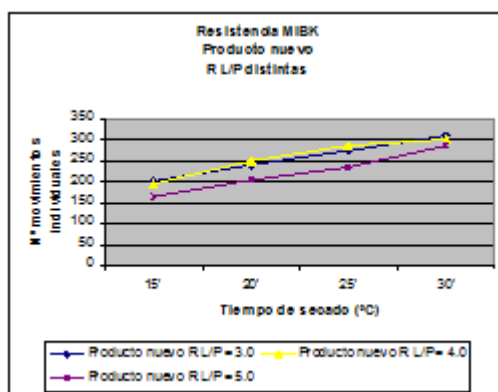


Figura 3.39. Gráfica datos de tabla 3.57

Los datos indican, que las probetas aplicadas con el baño con la relación Laca/Pasta = 5 presentan una resistencia a MIBK claramente menor. La gráfica correspondiente a la relación Laca/Pasta = 5 muestra la disminución del grado de reticulación, lo que indicaría que la cantidad de catalizador ya se ha reducido por debajo del umbral límite. Sí se puede apreciar, que la relación Laca/Pasta = 4 mantiene las resistencias al nivel del producto con la relación tradicional de 3.

Conociendo que la pasta incorpora un 5% de catalizador, la variación de la relación Laca/Pasta implica la siguiente reducción en el contenido de catalizador en la pintura del baño correspondiente:

%CATALIZADOR EN PINTURA DEL BAÑO A
DISTINTAS RELACIONES

(CATALIZADOR EN LA PASTA: 5%)

R L/P = 3	1.25
R L/P = 4	1.00
R L/P = 5	0.83

Tabla 3.60. % Catalizador en las relaciones ensayadas.

3.4 Cumplimiento de ensayos químicos y mecánicos [61], [108], [124], [127], [129], [132], [137]

- Adherencia
- Golpeo directo e inverso
- Embutición
- Gravillonado + 700 horas de niebla salina
- Gravillonado + 30 ciclos PV-1210

Se aplican probetas mediante electrodeposición utilizando ambos productos desarrollados como laca. Se utiliza una pasta idéntica en ambos casos, así como las mismas proporciones de mezcla laca – pasta para la formación del baño. Los baños formados se dejan envejecer durante 24 horas antes de comenzar la aplicación. Esta se lleva a cabo en condiciones Standard fijadas.

Después de lavar cada probeta con agua desionizada, se secan en estufa 30 minutos a 180°C, que asegura un secado 15 minutos a 175°C temperatura objeto. Una vez secadas las probetas, se dejan enfriar hasta temperatura ambiente durante 5 horas. Seguidamente se someten a los ensayos indicados.

A continuación, se revisan brevemente los ensayos mencionados.

a.) Ensayo de adherencia. [132]

El ensayo de adherencia según norma DIN EN ISO 2409, es un ensayo empírico sencillo que determina la unión entre una capa de pintura y el sustrato o entre dos capas de pintura.

Mediante un útil de varios filos se genera un corte en rejilla como el presentado en la figura 3.40.

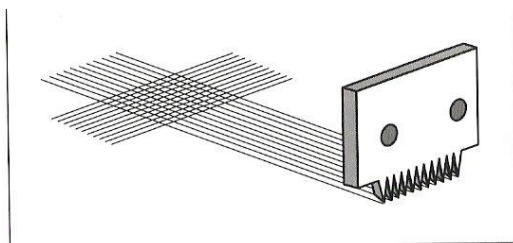


Figura 3.40. Ensayo de adherencia.

Seguidamente se coloca sobre la rejilla cinta adhesiva de una fuerza adhesiva conocida y se fija presionando con el dedo, hasta quedar perfectamente adherida sobre esta zona de la probeta.

Mediante un movimiento brusco se tira de la cinta adhesiva, se despegue de la superficie y se evalúa la cantidad de pintura que se ha desprendido. La evaluación se realiza mediante la comparación visual con una serie de casos recogidos en la norma; a cada uno le corresponde un valor numérico o cotación. Los casos tipo y las valoraciones de cada caso se muestran a continuación en la figura 3.41.

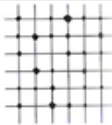
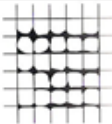
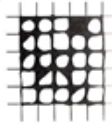
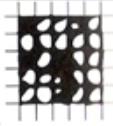
Cotación	Descripción	Imagen de referencia
Gt. 0	Las intersecciones están completamente nítidas sin ningún desprendimiento	Sin imagen
Gt. 1	En las intersecciones no se aprecian fragmentación; superficie desprendida, aprox 5%	
Gt. 2	El recubrimiento se ha desprendido a lo largo de las incisiones y/o en los puntos de intersección; superficie desprendida aprox. 15%	
Gt. 3	El recubrimiento se ha desprendido total o parcialmente a lo largo de las incisiones; superficie desprendida aprox 35%	
Gt. 4	El recubrimiento se ha desprendido total o parcialmente en trozos completos; superficie desprendida aprox. 65%	

Figura 3.41. Casos tipo del ensayo de adherencia.

b.) Golpeo directo e inverso [108]

Este ensayo se rige por la norma ASTM B 2794 y pretende ensayar la deformación de la película de pintura en caso de impacto. La figura 3.42 presenta el equipo necesario.

Consiste en un tubo guía vertical por el que discurre un peso de 1.0 kg acabado en una semiesfera de 12.5 mm de diámetro. En la base está situado un yunque taladrado en el que encaja el peso. El ensayo se realiza colocando la probeta pintada sobre el yunque y se eleva manualmente el peso hasta la altura deseada, dejándose caer e impactar sobre la probeta. El ensayo se puede realizar de manera directa o inversa, es decir, permitiendo que el peso impacte directamente sobre la superficie pintada o sobre la cara opuesta.

La capa de pintura se somete, entonces a fuerzas instantáneas de compresión o de elongación, respectivamente. En ambos casos se evalúa la posible rotura de la pintura según está incluido en la figura 3.42.

En el caso del presente desarrollo, la altura desde la que se deja caer el peso está prefijada en 50 cm.



Figura 3.42. Ensayo de golpeo.



Figura 3.43. Ensayo de embutición.

c.) Embutición [129]

Este ensayo se realiza según la norma DIN EN ISO 1250. Se trata de un ensayo que produce una deformación progresiva bidimensional en la pintura. El aparato necesario se muestra en la figura 3.43.

Se fija a la base la probeta pintada y un émbolo incide sobre el reverso de la probeta a velocidad constante de 0.2 mm/s, produciendo una deformación progresiva. Mediante el binocular incorporado se observa la aparición de la primera rotura en la pintura, deteniendo, en ese momento, el ensayo. Se registra la altura de la deformación que se ha generado.

d.) Gravillonado [127]

Este ensayo corresponde a la norma DIN 55996-1, y pretende simular el impacto sobre la pintura de los vehículos de elementos sólidos durante la circulación. Los elementos sólidos son la gravilla y pequeñas piedras. El equipo se muestra en la figura 3.44.

El ensayo consiste en provocar el impacto de un número elevado partículas sólidas sobre la superficie de la pintura aplicada y seca. Las partículas sólidas se proyectan mediante aire comprimido proporcionado por un compresor. A continuación, se fija cinta adhesiva sobre la zona

dañada por los impactos y se despegue mediante un movimiento brusco, para eliminar todo resto de pintura no completamente desprendido por los impactos.

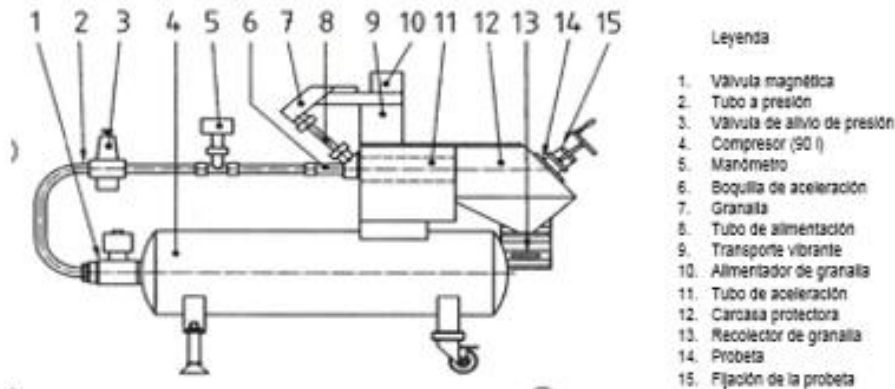


Figura 3.44. Ensayo de gravillado

Las variables del ensayo implican el tipo de proyectiles utilizado, la cantidad – se pesan-, la velocidad con la que impactan – en función de la presión del aire comprimido y el tipo de cinta adhesiva utilizada.

En el presente desarrollo, las condiciones son:

- Granalla metálica de tamaño de 4 – 5 mm
 - Tipo de granalla: Hartguss Stahlmittel Diamant kantig
 - Proveedor: Eisenwerke Würth GMBH + Co KG
- Presión de aire comprimido: 2 bares
- Cantidad de granalla: 1 kg
- Cinta adhesiva: Tesa 4657 de 75-80 mm de anchura.

La evaluación se realiza por comparación con unos dibujos tipo, a cada uno le corresponde una valoración numérica o cotación. Los dibujos tipo se muestran en la figura 3.45.

En caso de que los impactos hayan alcanzado el sustrato, significan puntos de corrosión de la carrocería del vehículo. Por esta razón, con objeto de poner de manifiesto estos posibles daños, en el presente desarrollo se someten las probetas así ensayadas a dos pruebas típicas de corrosión como son niebla salina y ciclos climáticos PV-1210.

En el caso del ensayo de niebla salina, las probetas se mantienen en una cámara en la que se mantiene una temperatura de 50°C y se pulverizan con una disolución de 5% NaCl.

El tiempo de permanencia en ensayo es variable desde 48 – 700 horas. En el presente caso, la duración es de 700 horas. Duraciones del ensayo más prolongadas no son recomendables por el deterioro que sufre el propio sustrato que enmascara en buena medida los resultados correspondientes a la pintura en sí.

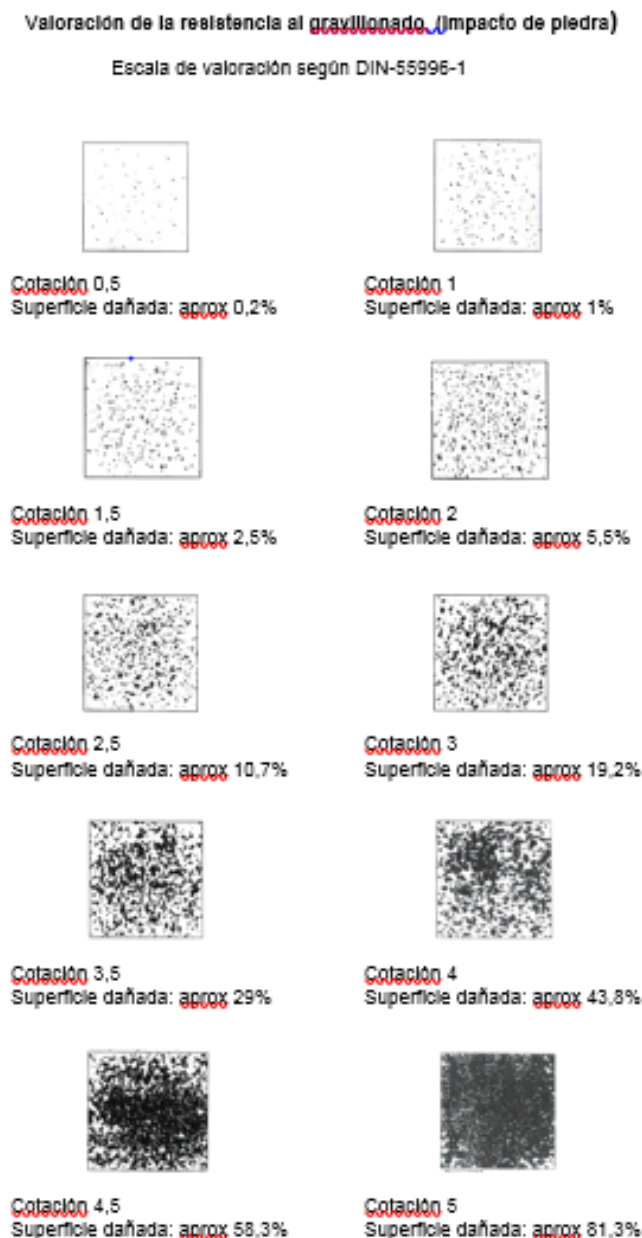


Figura 3.45. Resultados tipo ensayo gravillonado.

Los ciclos climáticos PV-1210, consisten en someter las probetas a la influencia de factores como sal, temperatura y humedad. Cada ciclo consta de las siguientes partes:

- 4 horas en niebla salina, según descrito anteriormente.
- 4 horas a temperatura ambiente.
- 16 horas a 40°C y 100% humedad relativa.

Los resultados obtenidos con las pinturas basadas en los productos 1 y 2 desarrollados se resumen en la siguiente tabla 3.61.

RESULTADOS ENSAYOS FÍSICO-QUÍMICOS

		Producto-1	Producto-2
Adherencia		Gt 0	Gt 0
Golpeo			
	directo	OK	OK
	inverso	OK	OK
Embutición		OK	OK
Gravillonado + 700h N.S.		2.0	1.5
Gravillonado + 30 PV1210		2.5	3.0

Tabla 3.61. Resultados ensayos físico-químicos

Las fotografías siguientes muestran las propias probetas ensayadas.

Producto-1

Ensayo: Adherencia



Producto-2

Ensayo: Adherencia



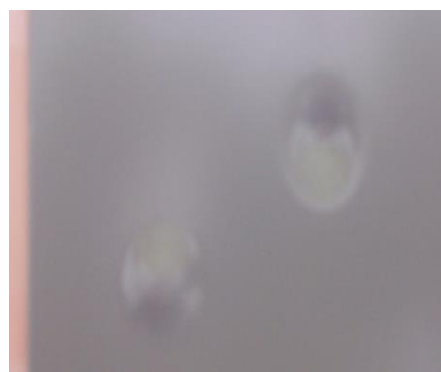
Producto-1

Ensayo: Golpeo directo e inverso



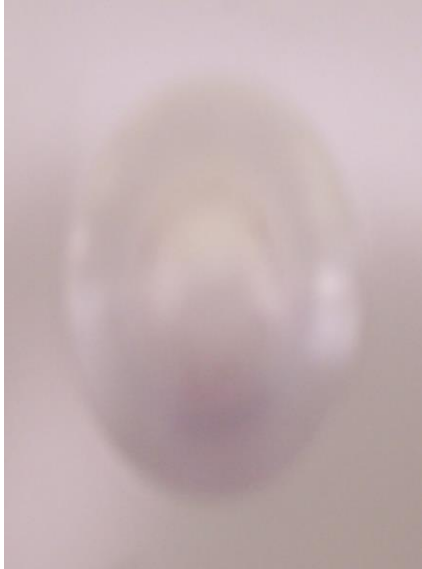
Producto-2

Ensayo: Golpeo directo e inverso



Producto-1

Ensayo: Embutición



Producto-2

Ensayo: Embutición



Producto-1

Ensayo: Gravillonado + 700 horas
en niebla salina.



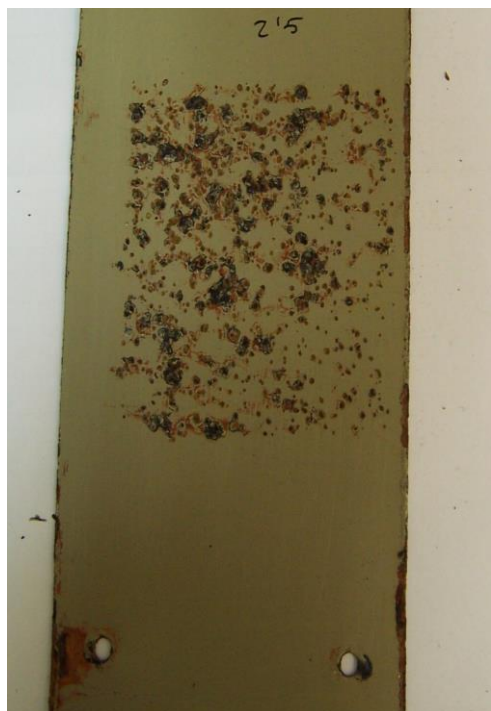
Producto-2

Ensayo: Gravillonado + 700 horas
en niebla salina.



Producto-1

Ensayo: Gravillonado + 30 ciclos PV-1210.



Producto-2

Ensayo: Gravillonado + 30 ciclos PV-1210



Como conclusión tras los ensayos realizados se puede indicar que las pinturas preparadas con los productos 1 y 2 no presentan diferencias apreciables entre sí, que permitan la selección de una de las dos variantes. Sin embargo, recordando los datos de la tabla 3.56, el **Producto-1** proporciona un contenido en sólidos ligeramente superior a **Producto-2**, por lo que la variante seleccionada será:

Producto-1

Recopilando todos los datos obtenidos durante la fase de desarrollo para la laca preparada en el laboratorio en diferentes momentos, sometida a los ensayos anteriores, se obtiene la siguiente lista de parámetros:

Parámetros de la laca [128], [133], [135]

- pH (23°C) = 6.0 +- 0.02
- Densidad (23°C) = 1.06 +- 0.02 g/cm³
- Contenido en sólidos (30'/180°C/1g) = 39.2% +- 0.3
- DTP = 170 +- 20 nm

Parámetros del baño [111], [125], [128], [133], [135]

El baño se ha formado con la relación laca / pasta = 4 (ver anexo 2), se deja en agitación durante dos horas:

Laca: 34,2 g
Pasta 8,6 g
ADI: 57,2 g

Los correspondientes parámetros del baño:

- pH (23°C) = 5.8 +- 0.02
- Conductividad (23°C) = 1750 +- 300 $\mu\text{S/cm}$
- Densidad (23°C) = 1.08 +- 0.02g/ cm^3
- Contenido en sólidos (30'/180°C/1g) = 19 % +- 0.3
- Contenido en cenizas (1 h/750°C/1g) = 18% +- 0.3

Evaluaciones sobre probetas aplicadas [61], [114], [116], [122]

La aplicación se realiza en condiciones Standard. Una vez lavadas y secadas las probetas 30 minutos a 180°C, se evalúan visualmente:

- Aspecto superficial = Bueno
- Cráteres < 1 cr/dm²
- Efecto L = Bueno

El espesor de pintura medido: de $20 \pm 2 \mu\text{m}$.

3.5 Cálculo de las emisiones VOC

Una vez obtenida la composición final del producto desarrollado denominado *Producto-1*, se realiza de nuevo el cálculo de emisiones de VOC similar al realizado para el caso de la situación de partida. Todos los cálculos y los resultados obtenidos se muestran en el Anexo 4.

Debido a su trascendencia, se muestran también aquí, en la tabla 3.62. Se incluye la comparación directa de todos los escenarios que se desprenden del presente desarrollo. En cada caso se indican las aportaciones específicas. El conjunto de resultados indica que se cumple con buen margen de seguridad la normativa existente respecto de las emisiones de VOC.

A continuación, se revisarán las condiciones de fabricación de este producto

3.6 Puesta en producción [3], [6], [25], [26], [57], [100]

3.6.1 Consideraciones previas.

Durante el desarrollo del producto a nivel de laboratorio, se obtienen una serie de informaciones y conocimientos de importancia que se aplicarán, posteriormente, a la fase de fabricación:

- a.) Calentamiento previo de la resina epoxi.
- b.) Temperatura de inicio de la polimerización de la resina epoxi.
- c.) Detención de la reacción de polimerización de la resina epoxi.
- d.) Fusión con anterioridad a su adición de Fenol y Dietanol-amina.
- e.) Temperatura de adición de las aminas (DEA y DMAPA).
- f.) Secuencia de adición de las aminas (DEA y DMAPA).
- g.) Secuencia de adición durante la fase de neutralización.
- h.) Temperatura de los productos implicados en la neutralización.
- i.) Velocidad de agitación durante la fase de neutralización.
- j.) Velocidad de adición durante la fase de neutralización.

CÁLCULO COMPARATIVO DE EMISIONES VOC PARA TODOS LOS ESCENARIOS

SITUACIÓN DE PARTIDA		Criterio: todos los disolventes orgánicos son VOC						
		Consumos (T)	VOC (%)	VOC pintura (%)	VOC (T)	Total VOC (T)	Contenido en C orgánico del VOC (T)	
Consumo Laca anual		1725	20	15,5	345	376,5	80%	70%
Consumo Pasta anual		575	2		11,5		228	264
Emisiones		kg C orgánico/h					39,2	45,8
Emisiones		mg C orgánico/Nm ³					82,5	96,4

PRODUCTO DESARROLLADO		Criterio: todos los disolventes orgánicos son VOC						
		Consumos (T)	VOC (%)	VOC pintura (%)	VOC (T)	Total VOC (T)	Contenido en C orgánico del VOC (T)	
Consumo Laca anual		1725	11		190		80%	70%
Consumo Pasta anual		575	2	8,8	11,5	221,5	133	155
Emisiones		kg C orgánico/h					23,1	26,9
Emisiones		mg C orgánico/Nm ³					48,6	56,6

PRODUCTO DESARROLLADO		Criterio: todos los disolventes orgánicos son VOC						
		Consumos (T)	VOC (%)	VOC pintura (%)	VOC (T)	Total VOC (T)	Contenido en C orgánico del VOC (T)	
Consumo Laca anual		1840	11		202,4		80%	70%
Consumo Pasta anual		460	2	9,2	9,2	231,6	139	162
Emisiones		kg C orgánico/h					24,1	28,1
Emisiones		mg C orgánico/Nm ³					50,7	59,2

PRODUCTO DESARROLLADO		Criterio: aplicación de la definición estricta de VOC						
		Consumos (T)	VOC (%)	VOC pintura (%)	VOC (T)	Total VOC (T)	Contenido en C orgánico del VOC (T)	
Consumo Laca anual		1840	8		147		80%	70%
Consumo Pasta anual		460	2	6,8	9,2	176	106	123
Emisiones		kg C orgánico/h					18,4	21,4
Emisiones		mg C orgánico/Nm ³					38,7	45,1

PRODUCTO DESARROLLADO		Criterios: 1.) aplicación de la definición estricta de VOC 2.) Consideración reducción consumos por: Incremento extracto seco de la laca y por la reducción de la densidad de los sólidos						
		Consumos (T)	VOC (%)	VOC pintura (%)	VOC (T)	Total VOC (T)	Contenido en C orgánico del VOC (T)	
Consumo Laca anual		1596	8		128		80%	70%
Consumo Pasta anual		399	2	6,8	8	156	94	109
Emisiones		kg C orgánico/h					11,1	18,9
Emisiones		mg C orgánico/Nm ³					23,4	39,8

Tabla 3.62. VOC Situación final (Producto-1)

a.) Calentamiento previo de la resina epoxi

La viscosidad a temperatura ambiente de este producto es muy alta: 10000 – 12000 mPa*s. En estas condiciones la adición de los siguientes componentes de la fase de polimerización no se va a poder mezclar adecuadamente por dos razones:

- La alta viscosidad de la materia prima impide la correcta incorporación del resto de componentes.
- Además, las mencionadas dificultades de agitación con los medios instalados en producción a partir de viscosidades de 500 – 550 mPa*s.

La de eludir esta dificultad consiste en calentar esta materia prima 50°C, mediante lo cual la viscosidad se reduce a 540 mPa*s.

b.) Temperatura inicio polimerización epoxi [6], [14], [19], [20], [21], [22], [23], [25], [27], [29], [65], [66], [68], [69], [70], [72], [73], [74], [75], [78], [79], [98], [99], [101], [102], [103], [106], [107]

Al igual que en un número elevado de reacciones químicas, es necesario alcanzar una determinada temperatura mínima para que esta se inicie.

Las reacciones de polimerización de resina epoxi muestran que dicha temperatura se encuentra entre 125 y 130°C. Por debajo de esa temperatura, la reacción, o no se produce, o se produce a un ritmo extremadamente lento.

Una vez fijada la composición de la mezcla de componentes para la reacción, se realiza una serie de ensayos para determinar la menor temperatura posible de inicio de polimerización, con la intención de reducir al máximo las necesidades de calentamiento en cada fase del proceso. La menor temperatura de calentamiento necesaria debe estar en evaluada junto con el menor tiempo de reacción posible. Un incremento importante del tiempo de reacción implica un descenso de la productividad, cuya trascendencia económica es mayor que la del calentamiento necesario. Para ello, se realizan las mezclas de los componentes en las proporciones fijadas en el desarrollo y cada mezcla se calienta a diferente temperatura. El valor de EEW final a alcanzar es el del **Producto 1**: 500 g/eq. Como parámetro de control de avance de la reacción, se determina el EEW a diferentes tiempos. El planteamiento de esta secuencia de ensayos reúne las siguientes condiciones:

- Los componentes de la fase de polimerización

Epoxi
Bisfenol – A
Fenol
BDG
Dimetil-bencil-amina

- Temperaturas de mantenimiento de la mezcla:

70°C – 90°C – 110°C – 130°C – 150°C

El catalizador siempre se adiciona una vez que la mezcla ha alcanzado la temperatura indicada, con objeto de que la reacción se inicie de la manera más uniforme.

- Los tiempos a los que se determina el valor de EEW serán:

0 – 160 – 180 – 200 – 220 – 240 – 260 minutos.

En la siguiente tabla 3.63 se muestran los resultados obtenidos, que muestran que la reacción se inicia a 130°C aproximadamente, confirmando los datos existentes. Asimismo, se observa que no es posible reducir esta temperatura de una forma significativa.

INICIO DE LA REACCIÓN A DISTINTAS TEMPERATURAS

Tª inicial (°C)	EEW (g/eq) a diferentes tiempos						
	0 min	160 min	180 min	200 min	220 min	240 min	260 min
70	265.7	igual	igual	igual	igual	igual	igual
90	265.7	igual	igual	igual	igual	igual	igual
110	265.7	280	295	333	378	408	439
130	265.7	318	393	471	517	Se detiene la reacción	
150	265.7	324	425	485	545	Se detiene la reacción	

Tabla 3.63 Inicio de la reacción según temperatura de la mezcla

c.) **Detención de la reacción de polimerización** [6], [14], [19], [20], [21], [22], [23], [25], [27], [29], [65], [66], [68], [69], [70], [72], [73], [74], [75], [78], [79], [98], [99], [101], [102], [103], [106], [107]

A escala de laboratorio a la que se ha realizado todo el desarrollo descrito en el presente capítulo, el problema de enfriamiento y detención de la reacción de polimerización no existe. Las posibilidades de enfriar una masa de pequeño tamaño están disponibles. Sin embargo, a escala de producción, se debe indicar que dichas posibilidades son limitadas y dependen de las instalaciones existentes.

Una vez que la reacción entre la resina epoxi y los mono- y dialcoholes ha dado lugar a un polímero que ha alcanzado el valor de EEW especificado, se debe detener la reacción. La vía consiste en conseguir enfriar suficientemente el contenido del reactor en menor tiempo posible. El propio circuito de enfriamiento de que dispone el reactor, efectivamente, reduce la temperatura, pero sobre todo la del material más próximo al mismo, mientras que el resto del producto sigue reaccionando en las zonas más alejadas de dicho circuito. Así, en el centro del reactor continuará la reacción de alargamiento, mientras que en la periferia del reactor, la reacción se detendrá.

La tecnología anterior disponía de cantidad importante de disolvente que se adiciona sobre el contenido del reactor. Junto con el circuito de enfriamiento consigue reducir la temperatura suficientemente para, seguidamente, adicionar el isocianato bloqueado y detener la reacción.

En la tecnología nueva desarrollada en este trabajo, no se dispone de más disolvente orgánico para conseguir un enfriamiento adicional.

Se trata, por lo tanto, de llevar a cabo la polimerización a la menor temperatura posible; así se puede adicionar el isocianato bloqueado (20% de la fórmula) sin peligro de que se produzca el desbloqueo. Recordando los datos mostrados en la figura 3.32, la temperatura de desbloqueo es de $\geq 150^{\circ}\text{C}$.

La secuencia del proceso fijada para los primeros pasos del proceso de polimerización se presenta en la siguiente figura 3.46.

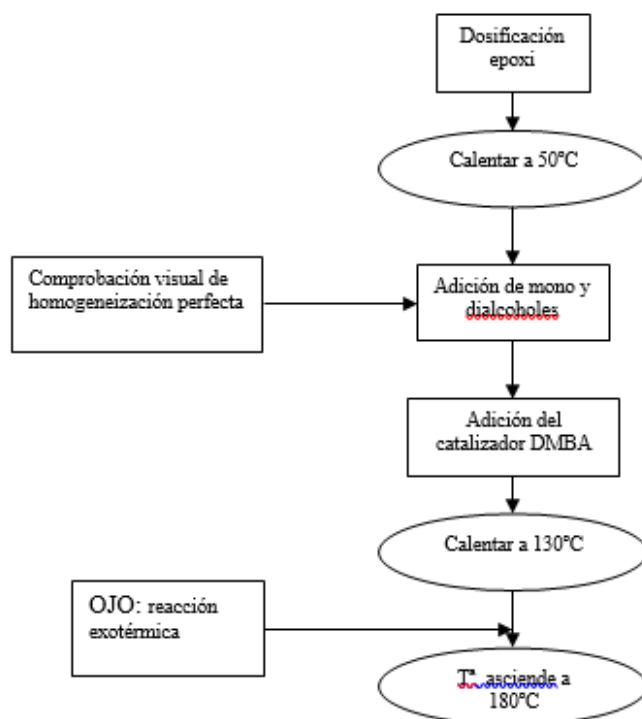


Figura 3.46 Esquema de producción

Alcanzada la temperatura máxima, se trata de conseguir la polimerización a la menor temperatura posible, para lo que se realiza la siguiente serie de ensayos.

- Se reduce la temperatura de reacción en polimerizaciones sucesivas a
 $160^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C} - 140^{\circ}\text{C} - 130^{\circ}\text{C} - 120^{\circ}\text{C} - 110^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}$
- Se determina EEW de muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción. Nuevamente, el valor final de EEW a alcanzar es de 500 g/eq (**Producto 1**), según lo fijado en el capítulo 3.4 de este desarrollo.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.64.

POLIMERIZACIÓN A DISTINTAS
TEMPERATURAS
Tª inicial = 180°C

Tª polimerización (°C)	EEW final (g/eq)	Tiempo de reacción (min)
180	504	199
170	509	201
160	497	205
150	510	213
140	496	217
130	501	220
120	423	220 (1)
110	202	220 (1)
100	196	220 (1)

(1) Tiempo que se mantiene la reacción

Tabla 3.64. Polimerización a diferentes temperaturas

Cada vez que se debe determinar el EEW de una muestra se toma una pequeña cantidad del reactor (aproximadamente 10g) y se enfría en una cantidad de 5 l de agua mantenida a 15°C mediante una unidad de refrigeración. Se asegura, así, una reducción abrupta de la temperatura de la muestra y, en consecuencia, una detención de la reacción de polimerización.

Los resultados de la tabla 3.64 indican:

- A medida que disminuye la temperatura de polimerización, el tiempo de reacción tiende a aumentar para alcanzar el grado de polimerización estipulado de antemano ($EEW_f = 500$ g/eq).
- La temperatura mínima a la que se lleva a cabo la polimerización es de 130°C. Por debajo de esta temperatura, la reacción se produce marcadamente más despacio o no se produce en absoluto.

Dado que la temperatura de desbloqueo del isocianato establecida anteriormente en $\geq 150^\circ\text{C}$, las únicas dos temperaturas de polimerización que son válidas son 130°C y 140°C. Con objeto de mantener una cierta seguridad durante el proceso, únicamente se va a ensayar la temperatura de 130°C durante la fase de polimerización.

Se comprueba la naturaleza del polímero obtenido a la temperatura de polimerización de 130°C, comparándolo con el obtenido a 180°C, determinándose:

- Tiempo de reacción hasta obtener $EEW_f = 500$ g/eq
- Viscosidad ICI 125°C (mPa*s)
- Mn
- Mw
- Polidispersidad

En la siguiente tabla 3.65 se presentan los resultados obtenidos.

POLIMERIZACIÓN A DISTINTAS TEMPERATURAS

		Tª polimerización (°C)	
		180	130
Tiempo de reacción	(min)	201	218
Viscosidad ICI 125°C	(mPa*s)	190	185
Mn		1280	1310
Mw		3050	3250
PD		2.38	2.48

Tabla 3.65. Polimerización comparativa

Estos indican que a ambas temperaturas se obtiene un polímero similar, por lo que se fija la temperatura de 130°C como la de polimerización para la fase de alargamiento de la resina epoxi.

Una vez alcanzado el valor de EEW deseado, se procede a enfriar el contenido del reactor simultáneamente mediante el circuito y mediante la adición del isocianato bloqueado. La

temperatura finalmente se sitúa en 90-95°C, asegurando la detención de la reacción de polimerización.

d.) Fusión de Fenol y Dietanol-amina previa a su adición

Estos dos componentes son semisólidos - sólidos a temperatura ambiente. En estas condiciones, no se realiza su adición por la dificultad que implicaría su incorporación. Por lo tanto, se funden previamente calentando a 50°C y así se adicionan en sus respectivos momentos.

Este proceso se realiza con la antelación suficiente para que, llegado el momento de la adición de cada uno, ya se encuentren fundidos y se optimice el tiempo de proceso. Teniendo en cuenta que los envases industriales en los que se recibe ambos compuestos (bidones de 200 l), el tiempo que se optimiza es de, prácticamente, un día.

e.) Temperatura de adición de las aminas (DEA y DMAPA)

La reacción entre las aminas y los compuestos que contienen grupos epoxi se produce, a menudo, nada más mezclar ambas sustancias. Según el desarrollo de reacción deseado – sobre todo para alcanzar un grado de reacción más alto – se debe calentar a temperatura $\geq 60^{\circ}\text{C}$.

Al final de la polimerización de la resina epoxi, se dispone de un polímero a una temperatura de 90 – 95°C. Dado que la temperatura final del polímero epoxi puede ser algo diferente en las condiciones de fabricación a escala industrial, y con objeto de igualar las temperaturas a las que se adicionan las aminas en todas las fabricaciones, se define que el contenido del reactor se continúa enfriando hasta alcanzar los 80°C; como consecuencia, todos los lotes fabricados comenzarán la reacción con las aminas a la misma temperatura (80°C).

f.) Secuencia de adición de las aminas (DEA y DMAPA)

Las reacciones con las aminas implicadas se han descrito y discutido en el capítulo 3.1.2 *Reacción con aminas*. Basados en los datos de las viscosidades obtenidas para los productos de reacción con las aminas, se concluye que la reacción con DEA genera compuestos mayoritariamente monoméricos y la reacción con DMAPA, compuestos básicamente diméricos. Estos últimos son responsables del gran aumento de la viscosidad del compuesto final, como ya se presentó en la tabla 3.23. Para conseguir una reacción lo más completa posible con DEA, la única forma de conseguirlo es adicionar las dos aminas en momentos diferentes.

En primer lugar, se adiciona DEA; se generan compuestos de menor viscosidad y esta reacción se completa hasta el máximo posible. En un segundo paso, se adiciona DMAPA; se generan los compuestos diméricos que provocan el importante aumento de la viscosidad. En el caso de la adición en orden inverso, la alta viscosidad generada por los compuestos diméricos procedentes de la reacción con DMAPA, impedirían la reacción completa posterior con DEA.

En caso de adición conjunta, la composición del polímero final debe ser menos uniforme de fabricación a fabricación, ya que dependerá de las condiciones particulares de agitación, calentamiento, etc. en cada caso.

La formación de estructuras complejas al reaccionar el polímero epoxi con DMAPA implica que igualmente es importante el tiempo de reacción tras la adición de DEA. Se debe adicionar DMAPA cuando la parte correspondiente de los grupos funcionales de la resina epoxi ya haya reaccionado con DEA, para evitar que la viscosidad aumente en exceso.

La serie de ensayos que se realiza consiste en adicionar sobre el polímero epoxi formado y enfriado a 80°C, DEA y DMAPA a distintos tiempos después. Se mide la viscosidad del producto resultante. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.66; gráficamente en la figura 3.47

Tiempo entre la adición de DEA y DMAPA (min)	Viscosidad ICI 125°C (mPa*s)
5	485
10	475
15	470
20	460
25	450
30	445
35	415
40	395
45	390
50	400
55	390
60	395

Tabla 3.66. Viscosidades según tiempos entre adiciones

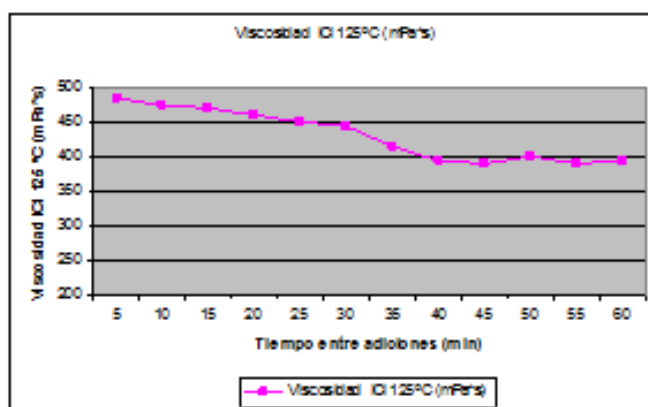


Figura 3.47. Gráfica de los valores de tabla 3.66.

Los datos muestran que cuanto menor es el tiempo que transcurre entre la adición de DEA y DMAPA, mayor es la viscosidad del polímero que se obtiene. Además, a partir de 35 – 40 minutos de tiempo entre ambas adiciones, la viscosidad del producto, prácticamente se mantiene constante.

Como ya se indicó en el capítulo 3.1.2, los datos confirman que la DMAPA genera estructuras más complejas que incrementan la viscosidad del polímero resultante apreciablemente.

A medida que se le da tiempo al polímero a reaccionar con DEA, disminuyen las posibilidades de que la DMAPA genera las estructuras más complejas, con lo que el incremento de viscosidad se atenúa. Al final de esta serie de ensayos, el intervalo tiempo que se fija entre las adiciones de DEA y DMAPA es de 40 minutos.

g.) Secuencia de adición durante la fase de neutralización

Según se ha indicado en el presente capítulo, una vez finalizadas las reacciones de polimerización de la resina epoxi y de modificación con las aminas, se produce la neutralización parcial de dicho polímero. Este paso se realiza mezclando el contenido del reactor con una disolución de ácido, en este caso ácido acético a máxima agitación.

Evidentemente existen dos posibilidades:

- Adición de la disolución de ácido sobre el contenido del reactor.
- Adición del contenido del reactor sobre la disolución de ácido.

Se pretende comparar la influencia de la diferente secuencia de adición de ambas partes sobre el tamaño de partícula – micela – que se obtenga. Para ello se realizan ensayos paralelos mezclando ambos productos en los dos órdenes indicados. Posteriormente se determina la distribución de tamaño de partícula (DTP) [118] obtenido. El valor de la media ponderada es lo que se denomina tamaño de partícula.

Dado que aún no se han fijado el resto de condiciones para la fase de neutralización, se realiza esta parte del ensayo como sigue:

- Temperatura de la disolución de ácido: T^a ambiente = 23°C
- Velocidad de agitación: ω = 1340 r.p.m.
- Velocidad de adición: t = 20 minutos.

Los resultados numéricos se muestran en la tabla 3.67, y, gráficamente en la figura 3.48.

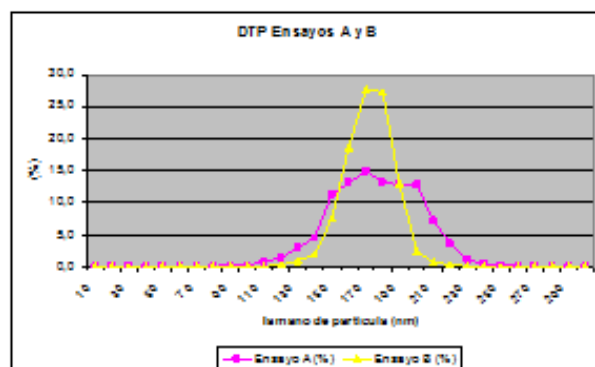


Figura 3.48. Gráfica de DTP- Tabla 3.67-.

DTP ENSAYOS A y B
Ensayo A: Adición disolución de ácido sobre contenido del reactor.
Ensayo B: Adición contenido del reactor sobre disolución de ácido.

Tamaño de partícula (nm)	Ensayo A (%)	Ensayo B (%)
10	0,0	0,0
20	0,0	0,0
30	0,0	0,0
40	0,0	0,0
50	0,0	0,0
60	0,0	0,0
70	0,0	0,0
80	0,0	0,0
90	0,1	0,0
100	0,2	0,0
110	0,7	0,0
120	1,3	0,1
130	2,9	0,8
140	4,5	1,9
150	11,3	7,5
160	13,1	18,6
170	14,9	27,7
180	13,1	27,2
190	12,8	12,9
200	12,7	2,4
210	7,2	0,7
220	3,6	0,2
230	1,1	0,0
240	0,4	0,0
250	0,1	0,0
260	0,0	0,0
270	0,0	0,0
280	0,0	0,0
290	0,0	0,0
300	0,0	0,0

Tabla 3.67 DTP Ensayos A y B.

Realizando los cálculos, se obtienen tamaños de partículas similares en ambos ensayos: 176 y 172 nm, respectivamente para los ensayos A y B. Claramente se comprueba en la gráfica, que mediante el ensayo B se obtiene una DTP [118] más estrecha y centrada.

La neutralización se realizará, por tanto, según lo indicado en el ensayo B, es decir, descargando el contenido del reactor sobre la disolución de ácido aplicando la máxima agitación disponible. Este proceso es el aplicado en todo el desarrollo del producto presentado en este trabajo. En ambos casos se refrigera la disolución de ácido acético al máximo que permiten las instalaciones reales de producción.

A continuación, se estudia la influencia de esta temperatura.

h.) Temperatura de los productos implicados en la neutralización.

Según lo indicado anteriormente, además, se estudia la influencia de la temperatura de los productos antes de la adición:

En el reactor: polímero de epoxi modificado con amina.
Preparado separadamente: disolución de ácido acético.

Recordando lo que se realiza para que la adición de las aminas tenga lugar a la misma temperatura, en este caso, antes de comenzar la fase de neutralización, se continúa enfriando hasta que el producto del reactor presenta una temperatura de 85°C.

La variable que se estudia es la de la temperatura de la disolución de ácido sobre la que se descargará el contenido del reactor. Las temperaturas posibles para la disolución de ácido acético se seleccionarán dependiendo de la capacidad de enfriamiento existente en las instalaciones de producción.

El intervalo de temperaturas, en verano, a las que se puede disponer de la disolución de ácido acético es de 18°C – 30°C. En el caso de la temperatura de 30°C, no se conecta el circuito de enfriamiento para enfriar la disolución, lo que representa un ahorro de costes; por contra, enfriar la disolución de ácido a 18°C, implica conectar la instalación de refrigeración a su máximo de capacidad. Es interesante que la temperatura sea la más alta posible con objeto de minimizar los costes implicados y el tiempo de producción.

Los ensayos planteados consisten en:

- Adición del contenido del reactor **sobre** la disolución de ácido acético. Es el sistema del Ensayo B. La temperatura del polímero en el reactor es de 85°C.
- Ajuste de la temperatura de la disolución de ácido a:

$$18^{\circ}\text{C} - 22^{\circ}\text{C} - 26^{\circ}\text{C} - 30^{\circ}\text{C}$$

Como se ha comentado, estas temperaturas se encuentran entre la máxima refrigeración posible y la ausencia de refrigeración.

- Determinar DTP para cada caso.

En ausencia de condiciones para la velocidad de adición, esta se ajusta para que:

- Tiempo de descarga = 20 minutos.

Los resultados numéricos se muestran en la tabla 3.68 y, gráficamente en la figura 3.49.

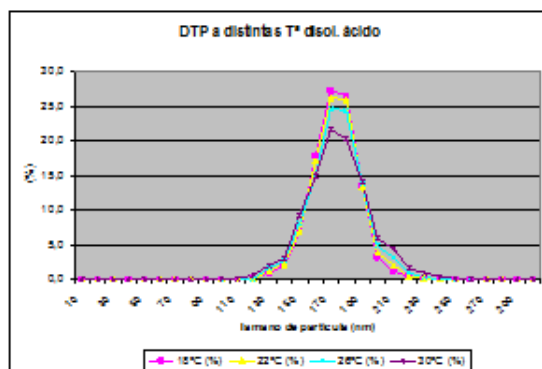


Figura 3.49. Gráfica de los datos de la tabla 3.68.

DTP con disolución ácido a distintas temperaturas

Tamaño de partícula (nm)	Temperatura disolución ácido			
	18°C	22°C	26°C	30°C
	(%)	(%)	(%)	(%)
10	0,0	0,0	0,0	0,0
20	0,0	0,0	0,0	0,0
30	0,0	0,0	0,0	0,0
40	0,0	0,0	0,0	0,0
50	0,0	0,0	0,0	0,0
60	0,0	0,0	0,0	0,0
70	0,0	0,0	0,0	0,0
80	0,0	0,0	0,0	0,0
90	0,0	0,0	0,0	0,0
100	0,0	0,0	0,0	0,1
110	0,0	0,0	0,0	0,2
120	0,1	0,1	0,2	0,7
130	1,0	1,3	1,6	2,1
140	2,0	2,2	2,7	3,1
150	6,8	7,1	8,2	9,2
160	17,8	17,1	15,1	14,9
170	27,3	26,2	24,8	21,7
180	26,5	26,0	24,3	20,3
190	13,6	13,4	13,8	14,1
200	3,2	3,9	4,8	5,9
210	1,2	2,1	3,2	4,4
220	0,4	0,4	0,9	1,6
230	0,1	0,1	0,3	1,0
240	0,0	0,1	0,1	0,4
250	0,0	0,0	0,0	0,2
260	0,0	0,0	0,0	0,1
270	0,0	0,0	0,0	0,0
280	0,0	0,0	0,0	0,0
290	0,0	0,0	0,0	0,0
300	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla 3.68. DTP a distintas temperaturas de la disolución de ácido acético.

Los datos presentados en las dos tablas (3.67, 3.68) y sus dos representaciones gráficas (figuras 3.48 y 3.49) permiten las siguientes conclusiones:

- El orden de adición de los dos componentes (el contenido del reactor y la disolución de ácido) tiene más influencia que la temperatura a la que se prepara y mantiene la propia disolución de ácido.
- El aumento de la temperatura de la disolución del ácido, provoca curvas de DTP [118] cada vez más anchas, pero únicamente con diferencias reducidas.

En previsión de que en las fases calurosas del año la temperatura del agua disponible pudiera alcanzar valores por encima de los 30°C, se marca, por seguridad, una temperatura máxima de la disolución de ácido acético de 26°C para la producción a escala industrial. Todos los ensayos correspondientes al desarrollo de este trabajo se han realizado manteniendo la temperatura de la disolución de ácido a 26°C.

En el punto siguiente, se analiza la velocidad de agitación, parámetro de gran importancia en la obtención de una dispersión micelar de DTP lo más estrecha posible.

i.) Velocidad de agitación durante la fase de neutralización

El paso de la neutralización consiste, según lo que se ha indicado anteriormente, en la descarga

del contenido del reactor sobre una disolución de ácido acético. Según va cayendo el producto del reactor sobre la disolución de ácido, se generan las estructuras micelares que forman la dispersión parcialmente neutralizada. En estas condiciones, la agitación es esencial para obtener una DTP de las micelas lo más estrecha posible. La agitación asegura que cada micela formada se separa suficientemente del resto evitando su coalescencia con otras o que se formen micelas de mayor tamaño durante la caída del producto del reactor sobre la disolución de ácido. La velocidad de agitación fue de 1340 r.p.m en el laboratorio, que simula la máxima velocidad posible en producción y que, como se verá en el siguiente apartado, es la más favorable. En el laboratorio se dispone de agitación variable que cubre un rango de r.p.m muy amplia. Sin embargo, en las instalaciones de producción la disponibilidad de agitación está más limitada. El tanque de 35 m³ en el que se prepara la disolución de ácido y en el que se descarga el contenido del reactor dispone de las siguientes características:

- $\omega = 30$ y 100 r.p.m.
- Radio del agitador, $R = 0.8$ m

Con estos datos, la velocidad lineal en la punta del agitador, utilizando la ecuación, en la que $L = 2\pi R$:

$$V_{lineal} = \omega * L / 60 \text{ (m/s)}$$

En estas condiciones se obtienen las siguientes velocidades en punta de agitador y la velocidad angular, ω , necesaria para simular en el laboratorio estas condiciones, usando $R_{laboratorio} = 0.06$ m.

ω Producción (r.p.m.)	v punta de agitador (m/s)	ω Laboratorio (r.p.m.)
100	8.4	1340
30	2.5	400

Con objeto de comprobar la agitación óptima durante esta fase, se realizan los ensayos siguientes, simulando a nivel de laboratorio las condiciones de agitación de la producción.

- Se descarga el contenido del reactor sobre la disolución de ácido acético a 26°C.
- La agitación se fija en: 1340 y 400 r.p.m. en cada ensayo. Estos valores simulan, según los datos anteriores, agitaciones en la producción a 100 y 30 r.p.m., respectivamente.
- Se determina DTP obtenida.

Las condiciones aún no fijadas para la velocidad de adición se ajustan para que:

- Tiempo de descarga = 20 minutos

Ambas DTP se muestran en la siguiente tabla 3.69 y, gráficamente, en la 3.50.

DTP a distintas r.p.m.

Tamaño de partícula (nm)	400 rpm (%)	1340 rpm (%)
10	0,0	0,0
20	0,0	0,0
30	0,0	0,0
40	0,0	0,0
50	0,0	0,0
60	0,0	0,0
70	0,1	0,0
80	0,3	0,0
90	0,5	0,0
100	0,9	0,0
110	1,5	0,0
120	1,9	0,1
130	3,9	0,3
140	5,5	0,7
150	9,6	2,5
160	10,5	19,1
170	11,4	28,5
180	12,5	28,2
190	11,3	16,4
200	9,6	3,2
210	7,9	0,8
220	5,7	0,2
230	3,5	0,1
240	2,2	0,0
250	1,1	0,0
260	0,6	0,0
270	0,2	0,0
280	0,1	0,0
290	0,0	0,0
300	0,0	0,0

Tabla 3.69. DTP a distintas rpm.

Gráficamente,

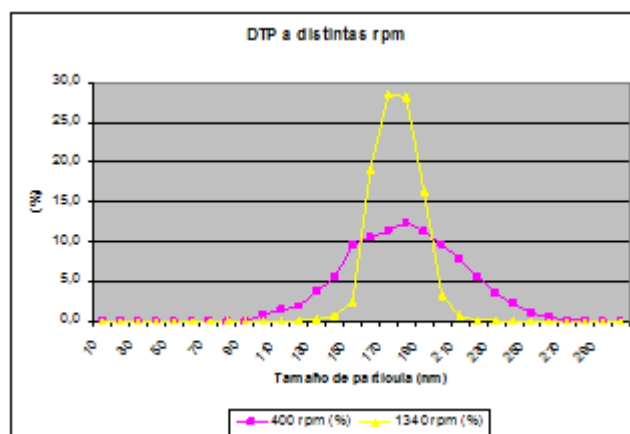


Figura 3.50. Gráfica de los datos de tabla 3.69

Se puede apreciar una muy marcada diferencia entre las DTP que se obtienen a bajas y altas rpm. En efecto, la velocidad de agitación se muestra como un factor decisivo en el proceso, al mismo nivel, incluso, que la temperatura de la disolución de ácido. Por lo tanto, se define como parámetro de producción que, durante la fase de neutralización, es decir, durante la descarga del reactor sobre

la disolución de ácido acético, la velocidad de agitación deberá ser de 100 r.p.m., equivalentes a las 1340 r.p.m. del laboratorio.

El siguiente aspecto a estudiar es comprobar la importancia de la velocidad de adición del contenido del reactor sobre la disolución de ácido acético. Recordando, el proceso consiste en la formación de micelas y de su dispersión en el medio, dando lugar a una determinada distribución de tamaño de partículas (DTP) la experiencia indica que, a mayor duración del proceso de descarga se obtiene una DTP más estrecha, ya que se optimizan los dos procesos: por una parte, se forma la estructura micelar y, por otra, se da tiempo suficiente para que la agitación del sistema disperse adecuadamente dichas micelas en el medio.

j.) Velocidad de adición durante la fase de neutralización

En esta parte del estudio, se trata de determinar la duración óptima, obteniendo la DTP mejor en el menor tiempo posible.

Usando el conocimiento existente sobre la instalación real disponible (válvulas, recorridos de tuberías, codos, etc), se concluye que el tiempo mínimo de descarga del producto del reactor sobre la disolución de ácido es de 20 minutos.

Por lo tanto, el plan de ensayos consiste en:

- Descargar el contenido del reactor sobre la disolución de ácido acético a diferentes tiempos: 20 – 30 – 40 – 50 minutos.
- La temperatura del contenido del reactor antes del comienzo de la descarga será de 85°C. Esta temperatura se mantiene durante todo el tiempo que dura la descarga.
- La temperatura de la disolución de ácido será de 26°C.
- La agitación será de 1340 r.p.m
- Se determinarán las DTP para cada caso.

Los resultados numéricos se muestran en la siguiente tabla 3.70 y se representan gráficamente en la figura 3.51.

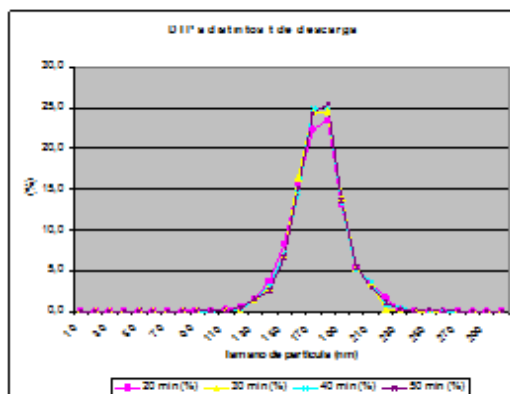


Figura 3.51. Gráfica de los datos de tabla 3.70.

DTP A DISTINTOS TIEMPOS DE DESCARGA

Tamaño de partícula (nm)	Tiempo de descarga			
	20 min	30 min	40 min	50 min
10	0,0	0,0	0,0	0,0
20	0,0	0,0	0,0	0,0
30	0,0	0,0	0,0	0,0
40	0,0	0,0	0,0	0,0
50	0,0	0,0	0,0	0,0
60	0,0	0,0	0,0	0,0
70	0,0	0,0	0,0	0,0
80	0,0	0,0	0,0	0,0
90	0,1	0,0	0,0	0,0
100	0,1	0,1	0,0	0,1
110	0,2	0,1	0,1	0,1
120	0,6	0,3	0,2	0,4
130	1,5	1,3	1,5	1,6
140	3,8	2,9	3,1	2,6
150	8,3	6,9	7,1	6,6
160	15,7	16,4	14,6	15,2
170	22,4	24,5	24,9	24,3
180	23,5	24,6	25,1	25,5
190	13,1	14,0	13,3	13,6
200	5,4	5,3	5,1	5,4
210	3,3	3,3	3,6	2,9
220	1,7	0,2	0,8	1,1
230	0,2	0,1	0,4	0,2
240	0,1	0,0	0,1	0,1
250	0,0	0,0	0,1	0,2
260	0,0	0,0	0,0	0,1
270	0,0	0,0	0,0	0,0
280	0,0	0,0	0,0	0,0
290	0,0	0,0	0,0	0,0
300	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla 3.70. DTP a diferentes tiempos de descarga.

De estos datos se fija en 30 minutos el tiempo óptimo de descarga del contenido del reactor sobre la disolución de ácido a nivel de laboratorio.

Resumiendo, los conocimientos obtenidos durante el desarrollo a nivel de laboratorio para la producción, correspondientes a los apartados revisados a.) a j.).

- Calentamiento de la resina epoxi a 50°C antes de la adición del resto de componentes de la fase de polimerización.
- Fusión previa los productos DEA y Fenol.
- Reacción de polimerización se lleva a cabo a 130°C.
- Detención de la reacción mediante la acción combinada del isocianato bloqueado preparado con anterioridad y del sistema de refrigeración. Se enfría el sistema a 90 – 95°C.
- Continúa enfriando hasta que la temperatura de la mezcla se sitúa en 80°C.
- Alcanzada esta temperatura, se inicia la fase de reacción con aminas – DEA y DMAPA.
- Secuencia de adición de ambas aminas:
 - En primer lugar, se adiciona DEA
 - En segundo lugar, se adiciona DMAPA.

- El tiempo a transcurrir entre la finalización de la adición de DEA y el comienzo de la adición de DMAPA se fija en 40 minutos, siendo ambas reacciones exotérmicas.
- Una vez enfriado el polímero resultante hasta los 85°C, comienza la fase de neutralización.
- La neutralización se realiza descargando el contenido del reactor **sobre** la disolución de ácido acético.
- La temperatura de la disolución de ácido se fija en 26°C.
- La velocidad de agitación durante la neutralización es la máxima disponible en el equipo, 100 r.p.m.
- Velocidad de adición durante la fase de neutralización: 30 minutos.

3.6.2 Proceso de fabricación [6], [14], [19], [20], [21], [22], [23], [25], [27], [29], [65], [66], [68], [69], [70], [72], [73], [74], [75], [78], [79], [98], [99], [101], [102], [103], [106], [107]

El proceso de fabricación de un producto de reacción en varias etapas como el que se ha desarrollado en este trabajo debe incluir unas etapas previas y otras posteriores a lo que es la propia síntesis y polimerización del producto.

Por una parte, la no consideración de las etapas previas puede desembocar en la fabricación de un producto completamente fuera de las especificaciones químicas, destinado directamente a la destrucción. Por otra parte, no realizar adecuadamente las etapas posteriores a la síntesis, conlleva la obtención de un producto inservible por su contenido en suciedad, geles, etc.

En la siguiente relación se listan todas las etapas del proceso productivo completo. En letra **negrita** aquellas etapas que, en esencia, constituyen la fase de síntesis del polímero.

- a.) Preparación y comprobación de instalaciones.
- b.) Preparación y comprobación de equipos auxiliares.
- c.) Comprobación disponibilidad de las materias primas a dosificar.
- d.) Polimerización de la resina epoxi.**
- e.) Reacción con aminas.**
- f.) Adición del isocianato bloqueado.**
- g.) Neutralización.**
- h.) Ajuste a viscosidad final.**
- i.) Filtración.
- j.) Control de Calidad.

Este trabajo únicamente entra en las etapas estrictamente relacionadas con el desarrollo y la fabricación en sí del producto; las etapas d.), e.), f.), g.) y h.). En la necesaria orden de fabricación constan, adicionalmente, las siguientes informaciones esenciales para el proceso y la posterior trazabilidad de dicha fabricación:

- Denominación del producto.
- Tamaño del lote a fabricar.
- Código del producto.
- Operaciones previas al inicio de la fabricación en sí.
- Cantidades de cada materia prima a adicionar. Cada materia prima está identificada con su nombre comercial y el correspondiente código interno.

- Ubicación en los almacenes de la fábrica de la cantidad correspondiente a cada materia prima.
- Número del lote de cada materia prima.
- Instrucciones de fabricación y parámetros de producción (T^a fluido térmico, velocidad de agitación, secuencia de adición, etc.)
- Instrucciones de seguridad para los operarios. Incluyen los equipos de protección individual necesarios en cada paso de la fabricación.

Polimerización de la resina epoxi

El primer componente que se adiciona al reactor es la resina epoxi. Según el trabajo descrito en este capítulo, constituye el 17.5% de la formula y se calienta a 50°C para fundirse. Una vez fundido, se adicionan los restantes componentes de la fase de polimerización, de los cuales, el fenol se ha fundido separadamente con anterioridad.

La fase de polimerización queda de la siguiente forma en la orden de fabricación. En *cursiva* las instrucciones impresas en dicho documento. Debido a la variabilidad del tamaño del lote de producción, dado que las cantidades se indican en peso, únicamente se indicará, genéricamente “kg”

Preparar los siguientes productos por separado y antes de comenzar la fabricación:

- ***Fundir en estufa a 40°C: DEA y Fenol***
- ***Isocianato bloqueado, a temperatura $\leq 30^\circ\text{C}$***

Realizadas estas comprobaciones y disposiciones,

Adicionar

_____ kg **Epoxi**

Subir temperatura a 50°C, para fundir la resina epoxi.

Una vez fundida, adicionar las dos posiciones siguientes, de las cuales, el fenol se ha fundido previamente y por separado.

Adicionar posiciones siguientes en agitación y mantener hasta perfecta homogeneización.

_____ kg **Bisfenol-A**
_____ kg **Fenol.**
_____ kg **BDG**

Calentar a 130°C.

Comenzar a contabilizar tiempo de reacción. $t = 0$.

Alcanzada esta temperatura, adicionar

_____ kg **DMBA**

Atención: reacción exotérmica. Temperatura máxima 170-190°C. Cuando se alcance, comenzar a refrigerar hasta alcanzar temperatura del reactor =130°C.

Mantener temperatura del reactor a 130°C.

A partir de $t = 160$ minutos comenzar a determinar EEW cada 20 minutos, hasta alcanzar el valor de 500 ± 10 g/eq.

Alcanzado el valor de EEW final [76] especificado, enfriar mediante circuito de enfriamiento y simultáneamente,

Adicionar

20.00% Isocianato bloqueado

Comprobar temperatura final $90 - 95^{\circ}\text{C}$.

Continuar enfriando hasta temperatura = 80°C .

Aquí finaliza la fase de polimerización de la resina epoxi y se pasa a la fase de reacción con las aminas.

Reacción con aminas

Como se ha presentado, se adicionan dos aminas – DEA y DMAPA – que reaccionarán con los grupos epoxi del polímero dando lugar a las estructuras mostradas en el apartado 3.1.2. Las consideraciones mostradas en el apartado g.) del presente capítulo, ya han indicado que la adición se realiza en dos pasos, dejando que cada una de ellas reaccione:

- En primer lugar, se adiciona DEA.
- Seguidamente, se adiciona DMAPA,

dejando transcurrir 40 minutos entre la adición de DEA y la de DMAPA.

En la orden de fabricación lo anterior se convierte en:

Una vez alcanzada la temperatura = 80°C , adicionar

_____ kg DEA

Atención reacción exotérmica. Temperatura máxima $\approx 110^{\circ}\text{C}$.

Cuando se alcance la temperatura máxima, ajustar refrigeración a 70°C .

40 minutos después de haber finalizado la adición de DEA, adicionar

_____ kg DMAPA

Atención reacción exotérmica. Temperatura máxima $\approx 150^{\circ}\text{C}$.

Mantener refrigeración a 70°C hasta que la temperatura del producto sea de 85°C .

Finaliza la fase de reacción con aminas, comienza la de neutralización.

Adición del isocianato bloqueado

El desarrollo a nivel de laboratorio se ha aprovechado de las posibilidades amplias de calentamiento y refrigeración de un proceso a pequeña escala. Sin embargo, en la producción real se dispone de unas capacidades limitadas de enfriamiento, por lo que se utiliza la cantidad de

isocianato bloqueado para adicionarse sobre la resina epoxi polimerizada y detener, así, la reacción, una vez alcanzado el valor de EEW final deseado.

Esto se ha anticipado ya en el capítulo 3.4.2, donde se ha incluido la adición del isocianato bloqueado como medio de enfriamiento y detención de la reacción de la polimerización de la resina epoxi.

Neutralización

Según lo mencionado, la neutralización se lleva a cabo adicionando la mezcla del reactor – polímero de epoxi reaccionado con aminas – **sobre** la disolución de ácido acético.

Mediante la acción combinada de la adición de isocianato bloqueado y del sistema de refrigeración de la producción, se consigue que la temperatura del contenido del reactor antes de la adición se fije en 85°C, y la de la disolución de ácido de 26°C. En estas condiciones se obtiene una dispersión de estructura micelar con la distribución de tamaño de partícula deseado.

Las condiciones de agitación se fijan en $\omega = 100$ r.p.m., equivalentes a 8.4 m/s, para las instalaciones reales de producción y el tiempo de descarga del contenido del reactor sobre la disolución de ácido en 30 minutos.

En la orden de fabricación:

Una vez alcanzada la temperatura de 85°C, adicionar el contenido del reactor sobre la disolución de ácido siguiente preparada por separado y con anterioridad.

Atención, adicionar el contenido del reactor en 30 minutos máximo.

_____ kg	Ácido Acético
_____ kg	Agua desionizada

Ajuste a viscosidad final

Según lo expuesto en el apartado 3.1.4, la viscosidad final óptima debe estar entre los valores 50 y 70 mPa*s medidos según el método ICI 25°C, mediante la adición de 20% de agua desionizada.

En la orden de fabricación:

Adicionar

_____ kg	Agua desionizada
----------	------------------

Filtración [92]

Una vez finalizado el proceso de síntesis de la dispersión del polímero en sí, es necesario pasar el producto a través de filtros adecuados para eliminar cualquier suciedad, gel, etc, que pudiera afectar a la apariencia y aspecto [122] de la superficie aplicada y seca.

Las lacas de electrodeposición se filtran mediante filtros GAF de 5 μ m absolutas. En la figura 3.52 se expone un equipo de filtración GAF.



Figura 3.52. Filtro GAF

Los filtros que no son *absolutos* aumentan el tamaño de la luz de una forma importante. Como ejemplo, un filtro GAF *no absoluto* de 5 μm , bajo la presión se abre y su tamaño de luz puede llegar a 10-15 μm , mientras que si es *absoluto* el aumento es prácticamente inexistente. Durante el proceso de filtración, los filtros se van tupiendo de las impurezas que van recogiendo. En el caso de filtros *no absolutos* estos, debido a la presión creciente, pueden abrirse más y soltar una buena parte o todo lo que han recogido. Así, la presión en el filtro no debe superar un determinado valor y llegado este, se procede a sustituir el juego de filtros por unos nuevos.

En la orden de fabricación,

Filtrar por GAF de 5 μm absolutas.

En el presente desarrollo no se ha ensayado ningún otro tipo de filtración, sino que se ha adoptado el sistema ya existente para productos similares. Los equipos de filtración industrial necesitan una determinada cantidad mínima de producto para poder filtrar – mínimo 400 kg – y esta cantidad no se puede producir a escala de laboratorio.

Finalizada la producción de la dispersión polimérica, producción toma una muestra del producto filtrado y la hace llegar al laboratorio de control de calidad correspondiente.

Control de calidad

El control de calidad es un paso esencial del proceso global, mediante el cual, se comprueba que el producto fabricado corresponde con el que se pretendía fabricar. Para ello, finalizada la fase de desarrollo del producto es necesario:

- Fijar los valores y tolerancias de una serie de parámetros físico - químicos que debe presentar cada lote del producto.
- Determinar las condiciones de aplicación.
- Fijar los ensayos que se deben realizar.

- Elaborar las condiciones de evaluación.

Toda esta información se recoge en documento llamado “plan de control” en el que está recogido:

- Código del producto.
- Lista de parámetros a determinar en el producto en sí.
Cada parámetro va acompañado de su tolerancia.
- Método de ensayo para la determinación de cada parámetro.
- Instrucciones para la formación del baño final. Se indican las proporciones de laca, pasta y agua que forman el baño.
- Tipo y número de probetas a utilizar en las aplicaciones.
- Condiciones de aplicación (temperatura de aplicación (tensión, tiempo de electrodeposición).
- Condiciones de secado (temperatura y tiempo).
- Determinaciones sobre las probetas pintadas y secadas (espesor, aspecto, presencia de cráteres, efecto-L).

En particular, el producto objeto de este desarrollo se somete al siguiente plan de control.

a.) En la producción [109], [118]

- Determinación de la distribución del tamaño de partícula (DTP).
- Viscosidad ICI 25° C.

b.) En laboratorio de control de calidad

b-1.) Determinaciones sólo sobre la laca, [128], [133], [135]

- Contenido en sólidos.
- Densidad
- pH

b-2.) Sobre el baño final

La composición del baño es la siguiente (ver Anexo 2)

Laca	34,2 %
Pasta	8,6 %
Agua desionizada	57,2 %

En el baño así formado y dejado agitar durante 2 horas, se realizan las siguientes determinaciones

[111], [125], [128], [133], [135]

- Contenido en sólidos
- Contenido en cenizas
- Conductividad
- Densidad
- pH

Las probetas se aplican en las condiciones Standard definidas. Después de lavar cada probeta con agua desionizada, se secan en estufa 30 minutos a 180°C, que asegura un secado 15 minutos a 175°C temperatura objeto. Sobre estas probetas se controla [114], [116], [122], [136]

- Espesor
- Aspecto superficial

- Presencia de cráteres
- Efecto – L

A continuación, se revisa brevemente cada una de las determinaciones y ensayos.

Determinación del tamaño de partícula (DTP) [118]

En el transcurso de la fase de neutralización se forman las estructuras micelares con un tamaño caracterizado por una distribución de tamaño, la denominada DTP. En la figura 3.53 se presenta un equipo de determinación de DTP.

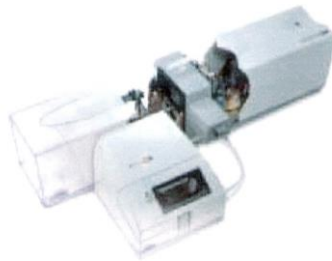


Figura 3.53. Equipo determinación DTP

La disposición interna de los elementos fundamentales se muestra en la figura 3.54.

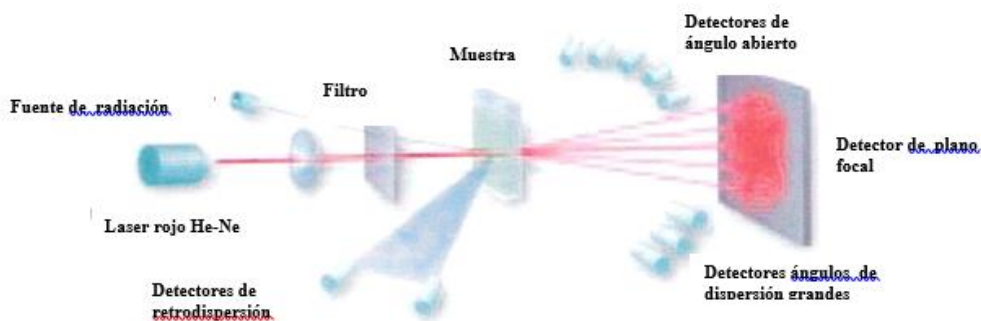


Figura 3.54. Disposición elementos equipo determinación DTP

La muestra cuya DTP se desea determinar se ilumina por medio de un láser focalizado y se determina el patrón de difracción del láser. Las partículas difractan la radiación con un ángulo inversamente proporcional a su tamaño. Una serie de detectores fotosensibles miden la densidad de radiación difractada. El mapa de la distribución de las intensidades difractadas frente al ángulo de difracción constituye la información fundamental utilizada para calcular la DTP.

Determinación de la viscosidad (ICI) [109]

En todos los casos, la determinación de la viscosidad se realiza mediante el método de cono – plato a diferentes temperaturas. Según la fase del desarrollo, la temperatura de determinación es de 25°C o de 125°C.

En el Anexo-6 se expone el fundamento teórico de este método de determinación de la viscosidad.

Determinación del contenido en sólidos (extracto seco) [135]

La norma DIN EN ISO 3251 define el contenido en sólidos como la masa no volátil. Es un parámetro muy importante para la caracterización de la pintura, inclusive el punto de vista económico, ya que, una vez aplicada y seca, la única parte de la pintura que permanece sobre la superficie pintada es, precisamente, la fracción del contenido en sólidos; el resto se han evaporado durante la fase de secado.

Determinación del contenido en cenizas. [111]

En sistemas conteniendo pigmentos este parámetro indica la cantidad de pigmento que contiene el sistema, referido sobre el contenido en sólidos total. Se realiza según norma interna CT-A-0400. Como se ha visto anteriormente, el baño de cataforesis se compone de una mezcla de laca, pasta y agua desionizada en una proporción definida y que debe mantenerse constante en el tiempo. Dado que el pigmento proviene únicamente de la pasta, la determinación de las cenizas indica si la mezcla anterior se ha realizado correctamente.

El contenido en sólidos de un producto pigmentado es la suma algebraica del contenido en sólidos de la parte polimérica y del contenido en pigmento. El dato de contenido en sólidos global, por tanto, no caracteriza completamente la composición del producto, porque no indica la proporción de pigmento en su composición.

Determinación de la conductividad [125]

Se determina según norma DIN 53208.

La conductividad de una pintura indica la capacidad de esta pintura a dejar pasar la electricidad. Se mide en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. En pintado por electrodeposición, este parámetro es de gran importancia y determina el ritmo al que se deposita la pintura. De este ritmo depende en gran medida el aspecto superficial.

Determinación de la densidad [133]

Se determina según norma DIN EN ISO 2811-1.

La densidad se determina mediante el método del picnómetro; este método es el preferido en la industria de pinturas por su facilidad de manejo, facilidad de limpieza y fiabilidad de las mediciones. En la figura 3.55 se muestran dos tipos de picnómetros. Los picnómetros son recipientes de un volumen certificado y conocido.

Determinación de pH [128]

Se determina según norma DIN ISO 976. Este parámetro es vital en una pintura y en un baño de cataforesis. La estructura micelar de la pintura es estable en un rango de pH entre 4,9 y 5,6.

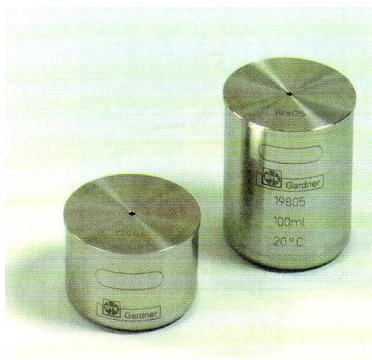


Figura 3.55. Picnómetros

Por encima y por debajo de estos valores, se deteriora y comienzan a aparecer efectos negativos durante la aplicación: suciedad, falta de espesor, irregularidades de espesor, etc.

Determinación del espesor de la película de pintura [116]

Se determina según norma ISO 2178.

La determinación del espesor de la capa de pintura aplicada y seca por medios no destructivos se basa en las propiedades aislantes de las pinturas que son función del espesor de la misma. En este sentido, se debe tener en cuenta que la pintura de electrodeposición se aplica siempre sobre un sustrato metálico.

En la figura 3.56 se muestra un equipo de medición.



Figura 3.56. Medidor de espesores

Durante la fase de pretratamiento de la superficie metálica antes de su pintado, se deposita una capa de fosfato de cinc de 1-2 μm de espesor, sobre una capa de cincado electrolítico o galvanizado de 5 - 10 μm . Esta última capa la trae el sustrato desde el proveedor del sustrato. El objetivo es realizar una medida no destructiva del espesor de pintura con independencia del espesor del cinc, que constituye un aspecto muy importante desde el punto de vista económico y desde el punto de vista de calidad, ya que considerar un espesor standard de 5 o 10 μm o de un valor intermedio, supone introducir un factor de incertidumbre en el espesor de la capa de pintura. Se podría estar aplicando un espesor de pintura mayor o menor de lo especificado. Afectando al consumo o a los resultados de corrosión en el vehículo o pieza final. Combinando el aparato mostrado con una

sonda adecuada, se puede realizar la determinación simultánea e independiente de ambos espesores: el de la pintura y el del cinc. La sistemática se muestra en la figura 3.57.

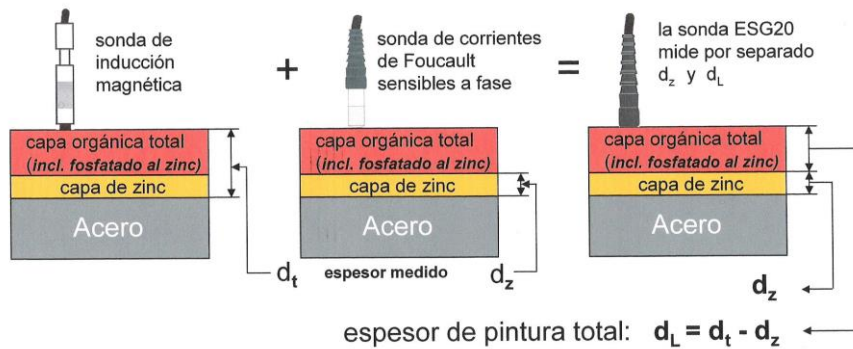


Figura 3.57. Sistemática de medición.

El principio de medición se muestra en la siguiente figura 3.58.

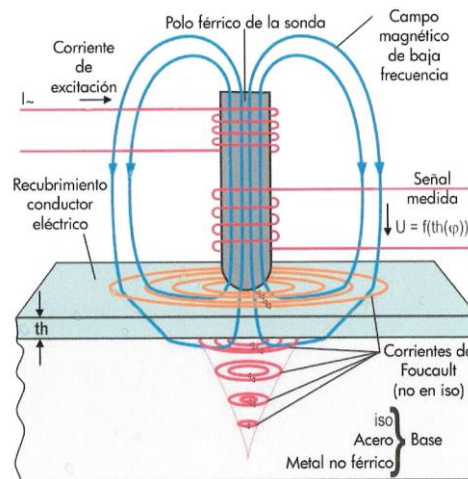


Figura 3.58. Principio de medición de espesor.

La corriente de excitación I genera un campo magnético de baja frecuencia; su intensidad depende de la distancia entre el polo de la sonda y la superficie del material de base. Mediante una bobina de medida se obtiene una señal en el equipo, que este convierte en un espesor de recubrimiento conforme a la función que caracteriza la señal de salida de cada sonda. La medida es independiente de la naturaleza del recubrimiento siempre que este sea no férreo. Esta parte de la inducción magnética permite determinar el espesor total de recubrimiento de pintura y capa de cinc. Adicionalmente, la corriente de excitación I genera un campo magnético de frecuencia < 1 MHz, que induce corrientes de Foucault en recubrimientos conductores no férricos así como en el sustrato (si es conductor). La amplitud de estas corrientes de Foucault depende de la conductividad eléctrica del recubrimiento, que genera un campo magnético opuesto al campo primario, lo que produce una atenuación de la señal medida por una segunda bobina. Esta señal U es la que el equipo

traduce en espesor conforme a la función que caracteriza la señal de salida de cada sonda. El aparato ha de calibrarse con patrones del mismo material y espesor conocido.

Evaluación del aspecto superficial [33], [122]

Se determina según norma interna de la compañía.

La calidad del acabado superficial del sistema de pintado final de un automóvil es reflejo del acabado superficial de cada una de las capas de pintura que componen el sistema de pintado. La pintura por cataforesis es una de las capas de pintura que componen el sistema completo y, por lo tanto, está sujeta a evaluación visual de forma individual.

Una vez electrodepositada la pintura y secada en la estufa, la evaluación del aspecto superficial se realiza visualmente, comparando el aspecto observado con unos patrones de aspecto. Estos patrones están marcados con números del 1 al 5, crecientes según va empeorando el aspecto superficial.

Evaluación de la presencia de cráteres [116]

Se determina según norma interna de compañía.

Ya se ha calificado anteriormente al cráter como el “enemigo público nº 1” de las pinturas. Difícil de determinar su origen, adicionalmente, son difíciles de eliminar.

En esencia, el cráter es el resultado final de una contaminación local que provoca una reducción también local de la tensión superficial que impide la correcta formación de la película de pintura, generando el cráter. En la figura 3.59 se muestra el aspecto que presenta una superficie con cráteres.

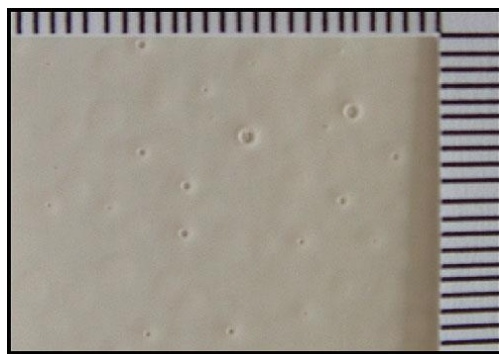


Figura 3.59 Cráteres

La deficiente estructura superficial que provocan los cráteres no se cubre con las siguientes capas de pintura, por lo que se transmite al aspecto final del sistema de pintado completo.

La evaluación de la presencia de cráteres se realiza visualmente. Simplemente se cuenta el número sobre tres probetas y se comprueba que este es menor de 1 cráter/dm², que es el máximo permitido.

Efecto – L. [114] , [122]

Se determina según norma interna de compañía.

Consiste en la aplicación de una probeta previamente doblada hasta formar, aproximadamente, un ángulo recto; la pintura se electrodepositará en una parte vertical y otra horizontal. Sobre la parte horizontal se evalúa la presencia de suciedad.

Una vez realizado el proceso de control y si se cumplen los parámetros y resultados sobre probeta, el responsable del laboratorio de control de calidad firma la orden de fabricación, procediéndose, a su envasado en los recipientes previstos (cisterna, contenedores o bidones).

Para finalizar, un apunte sobre el agua desionizada. En diferentes momentos del proceso productivo se adicionan cantidades de agua desionizada. La calidad de este componente es determinante para la calidad final del producto. El agua de red incorpora una cantidad elevada de sales (sulfatos, fosfatos, cloruros, etc), que son perjudiciales para el comportamiento y las propiedades del producto final. Estas impurezas aumentan la conductividad del producto final, con lo que la aplicación por electrodeposición se ve afectada. A mayor conductividad de la pintura, más rápidamente se producirá la electrodeposición y, llegado el caso, esta velocidad es demasiado alta y se produce una electrodeposición descontrolada, generando un aspecto superficial defectuoso.

Por otra parte, las sales reducen la resistencia anticorrosiva de la pintura aplicada.

Debido a estas razones, al agua utilizada en la producción de productos de electroforesis es agua desionizada. El grado de desionización se determina a través de la conductividad, que debe ser $< 5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

El diagrama de flujo del proceso productivo completo se puede ver en la siguiente figura doble 3.60.

3. Desarrollo y Puesta en Producción

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO PRODUCTIVO COMPLETO

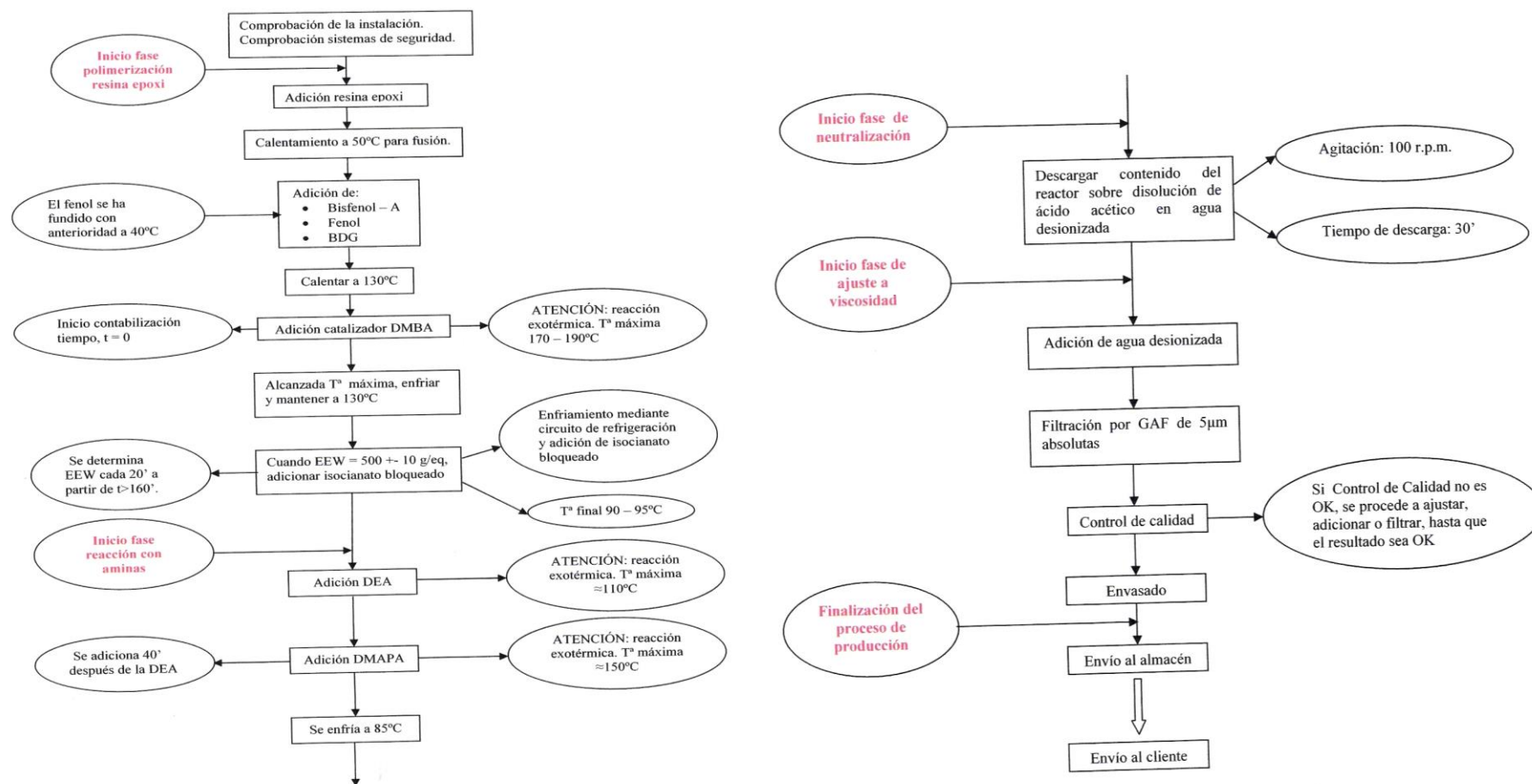


Figura 3.60. Diagrama de flujo del proceso productivo completo

3.6.3 Fabricación a escala industrial.

Hasta este momento, el producto desarrollado se ha producido a escala de laboratorio. Las cantidades involucradas son de máximo 15 kg. Los grados de libertad a escala de laboratorio en lo que se refiere a agitación, capacidad de calentamiento y de enfriamiento, etc, son mucho más amplias que en producción. Se ha intentado acercarse a las condiciones estimadas o calculadas de producción, pero no dejan de ser aproximaciones empíricas. Las posibilidades reales únicamente se ponen de manifiesto mediante una producción real en las instalaciones reales de la producción.

Considerando que el lote final operativo es de 30000 kg, se intenta una fabricación a la menor escala posible, con objeto de minimizar los riesgos.

Las distintas instalaciones existentes en la producción de lacas de cataforesis abarcan tamaños de lotes de producción de 2000 kg, 5000 kg y, finalmente, 30000 kg. Como se ha comentado anteriormente, el lote industrial sistemático es de 30000 kg y los lotes menores se utilizan en diferentes fases de puesta en producción de nuevos desarrollos.

En los tres casos, disponen del equipamiento necesarios:

- Reactor con capacidad de calentamiento y enfriamiento.
- Tanque de descarga y neutralización conectado al reactor.
- El tanque anterior con capacidad suficiente de agitación, $v = 8 - 9 \text{ ms}^{-1}$.
- El tanque anterior de volumen suficiente para acoger, además la fase de ajuste a viscosidad.

El proceso a seguir será:

- a.) Ajuste del proceso con lotes a la menor escala industrial posible: 2000 kg.
- b.) Confirmación de los resultados obtenidos anteriormente mediante la fabricación de un lote de 5000 kg.
- c.) Finalmente, fabricación de un primer lote de 30000 kg.
- d.) Si los resultados obtenidos con el lote de 30000 kg son correctos, se libera el desarrollo para la producción regular en ese tamaño de lote.

El ajuste del proceso consiste en los siguientes puntos:

- i.) Durante la fase de polimerización de la resina epoxi:
 - Determinar las condiciones de calentamiento para alcanzar 130°C y que la reacción química pueda comenzar, una vez adicionado el catalizador.
 - Determinar las condiciones de enfriamiento óptimas desde la temperatura máxima de 170 – 190°C hasta los 130°C de la polimerización.
 - Determinar las condiciones de mantenimiento de la temperatura de polimerización de 130°C.
 - Una vez alcanzado el valor de EEW_{final} :
 - Determinar las condiciones de enfriamiento del contenido del reactor hasta los 90 – 95°C, para detener la reacción.
 - El proceso de comprobación de la naturaleza del polímeroobtenido, se realiza determinando:
 - Viscosidad del polímero obtenido.

- M_n , M_w y polidispersidad.

ii.) Durante la fase de reacción con aminas (DEA y DMAPA):

- Determinar las condiciones de enfriamiento óptimas desde la temperatura máxima de $\approx 150^\circ\text{C}$ hasta 85°C .

iii.) Durante la fase de neutralización:

- Confirmar las condiciones de agitación durante la descarga del contenido del reactor sobre la disolución de ácido acético.
- Confirmar T^a disolución de ácido igual a 26°C .

La comprobación se realiza determinando la DTP y comparándola con la obtenida durante la fase de desarrollo.

iv.) Durante la fase de ajuste a viscosidad:

- Confirmar que se obtiene la viscosidad final deseada.
- Realización del control final. Valores de la especificación.

Los parámetros de referencia los proporcionan los obtenidos durante la fase de desarrollo y recogidos en el capítulo 3.2.

a.) Primer paso del ajuste del proceso: tamaño de lote 2000 kg

a-i.) y a-ii) Fase de polimerización de la resina epoxi.

Según lo visto, la temperatura de inicio de la reacción, son 130°C . Alcanzada esta temperatura se adiciona el catalizador (DMBA), y la reacción comienza. Con objeto de estudiar la dinámica de calentamiento., se estudian ajustando la temperatura del fluido térmico a:

$$140^\circ\text{C} - 160^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$$

En los tres casos se evalúan las temperaturas alcanzadas a diferentes tiempos.

Una vez alcanzada la temperatura de inicio de la reacción, dado que es exotérmica, la temperatura asciende a, aproximadamente 180°C . En este momento, comienza la etapa de enfriamiento hasta 130°C , temperatura a la que continúa la reacción hasta alcanzar el $\text{EEW}_{\text{final}}$ deseado. En el laboratorio, las pequeñas cantidades manejadas y la gran capacidad de enfriamiento permitían una gestión óptima de las etapas de calentamiento y de enfriamiento. Sin embargo, ahora se maneja un 26% de la composición total; para el lote de tamaño de 2000 kg, esto supone 521 kg. Además, en las instalaciones de producción, se dispone únicamente de los medios ya instalados, tanto para el calentamiento, como para el enfriamiento.

En las tres figuras siguientes se muestra la dinámica de calentamiento y de enfriamiento obtenida en el caso de los tres ajustes de temperatura máxima del fluido térmico indicados y para el caso del

tamaño de lote industrial de 2000 kg. Según los ensayos de laboratorio, la adición del catalizador se debe realizar una vez que el producto del reactor alcance la temperatura de 130°C. Seguidamente da comienzo la reacción exotérmica y la temperatura sube rápidamente. Inmediatamente se debe comenzar con la refrigeración mediante el circuito de fluido térmico.

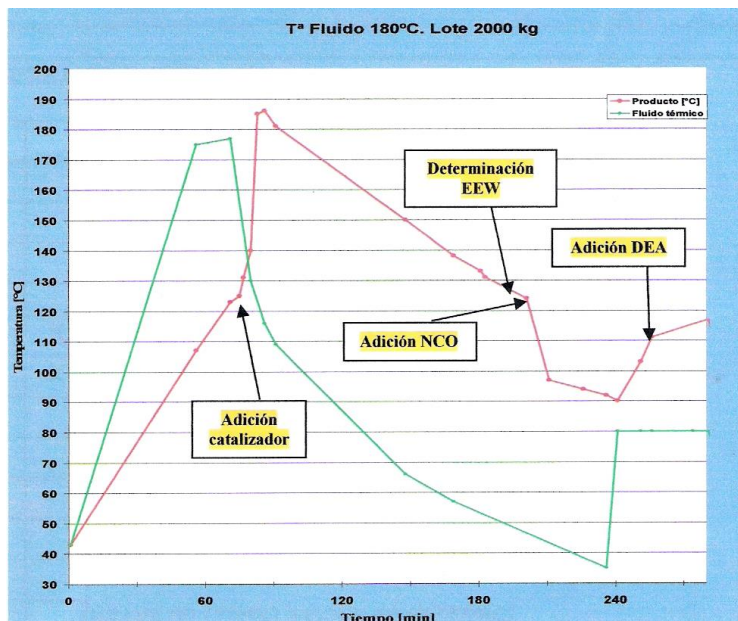


Figura 3.61. Calentamiento – enfriamiento. T° fluido térmico máxima 180°C. Lote de 2000 kg.

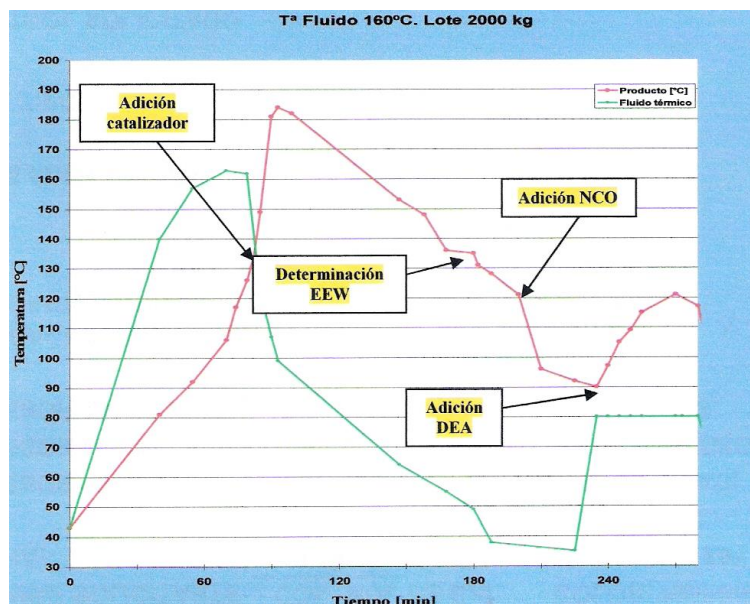


Figura 3.62. Calentamiento – enfriamiento. T° fluido térmico máxima 160°C. Lote de 2000 kg.

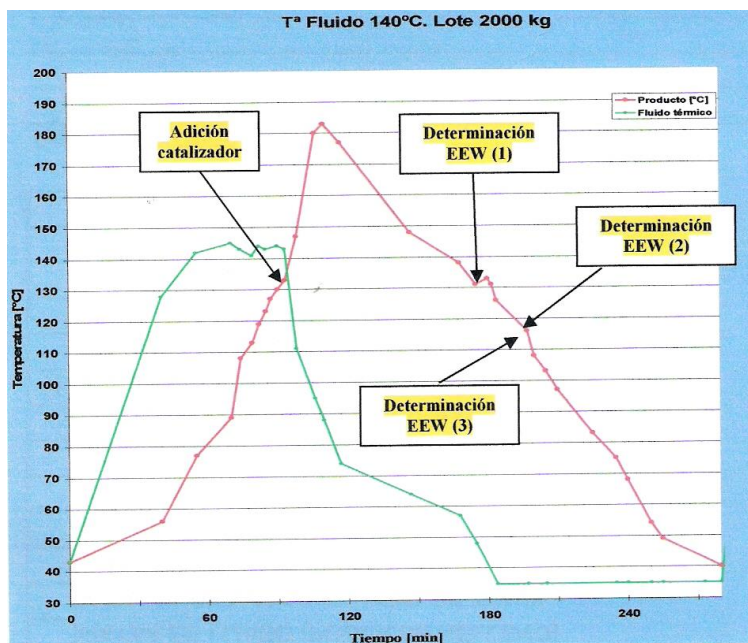


Figura 3.63 Calentamiento – enfriamiento. T° fluido térmico máxima 140°C. Lote de 2000 kg

Como se aprecia en las tres gráficas anteriores, la temperatura, va disminuyendo y, según alcanza de nuevo los 130°C se determina el EEW obtenido, dado que esta es la temperatura de polimerización fijada durante el desarrollo den el laboratorio. Una vez alcanzado el valor prefijado de $EEW_f \approx 500$ g/eq, se detiene la reacción enfriando mediante la acción conjunta del circuito de enfriamiento y de la adición del isocianato bloqueado. Finalmente, la temperatura se reduce hasta aproximadamente 95°C

En la siguiente tabla 3.71 se muestran los datos más significativos para los tres ensayos de polimerización utilizando el fluido térmico a diferentes temperaturas.

Temperatura fluido térmico

		180 ° C	160 ° C	140 ° C
	Tiempo hasta (min)	EEW obtenido (g/eq)	EEW obtenido (g/eq)	EEW obtenido (g/eq)
Calentamiento a 130°C	76'	82'	93'	
EEW final válido	106'	106'		
EEW (1)obtenido (g/eq)		499	503	82'
EEW (2)obtenido (g/eq)				104'
EEW (3)obtenido (g/eq)				112'
Total tiempo	182'	188'	205'	
Viscosidad ICI 125°C (mPa*s)		194	190	n.a.(1)
Mn		1370	1310	n.a.
Mw		3165	3105	n.a.
PD		2.31	2.37	n.a.

(1) n.a. ==> no aplicable

Tabla 3.71. Datos polimerización. T° fluido 140, 160 y 180°C. Lote = 2000 kg

Conclusiones:

- Las polimerizaciones realizadas con el fluido térmico a 160 y 180°C dan como resultado diferencias mínimas entre los polímeros obtenidos.
- Ambos polímeros anteriores presentan características comparables a las de los polímeros obtenidos durante la fase del desarrollo a escala de laboratorio.
- La polimerización en el caso del fluido térmico a 140°C no consigue alcanzar el grado de polimerización prefijado. Según las gráficas anteriores, el contenido del reactor permanece menor tiempo a $T^a > 130^{\circ}\text{C}$ (82 minutos frente a 106 minutos) que en el caso de las temperaturas del fluido de 160 y 180°C. Dado que el ensayo con el fluido térmico se realiza en primer lugar, se aprovechan los siguientes ensayos para comparar los EEW que se obtienen a los 82 minutos de la adición del catalizador y se obtienen 477 y 479 g/eq, respectivamente. Conclusión: utilizando el fluido térmico a 140°C, no se consigue alcanzar el grado de polimerización esperado.

De cara al siguiente paso en la producción industrial con un lote de 5000 kg, se realizarán únicamente los ajustes del fluido térmico a 160 y 180 °C.

Dado que el volumen es proporcional a R^3 y que la superficie lo es a R^2 , donde R es el radio del reactor, a medida que aumenta el tamaño del lote, el correspondiente reactor, a su vez, aumenta de tamaño. Dado que el serpentín de calentamiento/enfriamiento está instalado en la superficie lateral del reactor, a medida que el tamaño de este aumenta, se dispone, comparativamente, de menor superficie de calentamiento/enfriamiento, es decir, mayor relación volumen/superficie.

En estas condiciones, un aumento del tamaño del lote, debe hacer más lentos tanto el calentamiento como el enfriamiento. Esto supondría un incremento del tiempo de producción adicional, en el caso del fluido térmico ajustado a 140°C. Un mayor tiempo de proceso provoca una disminución de la capacidad de producción, por lo que se descarta continuar con esta temperatura.

a-iii.) Fase de reacción con aminas

Una vez alcanzado el valor de EEW_f y detenida la reacción de polimerización, la mezcla del reactor se ha enfriado hasta una temperatura de, aproximadamente, 95°C. Alcanzada esta temperatura, se inicia la fase de reacción con las aminas.

Mientras, durante el proceso de enfriamiento, la temperatura del fluido térmico se ha reducido hasta, aproximadamente, 35°C.

Es importante mantener la temperatura de la mezcla del reactor a los 95°C a los que se ha enfriado, antes de adicionar la DEA. Para ellos se fija en 80°C la temperatura del fluido térmico y se adiciona inmediatamente DEA. La reacción exotérmica hace que la temperatura se incremente. Una vez alcanzada la temperatura de 110°C, se adiciona DMAPA. La evolución de la temperatura se presenta en la siguiente figura 3.64. Esta dinámica es independiente de si durante la polimerización de la resina epoxi, la temperatura del fluido térmico se ha ajustado a 160 o 180°C.

Una vez enfriada la mezcla del reactor hasta los 85°C, se da por finalizada la fase de reacción y se procede a descargar el contenido del reactor sobre la disolución de ácido acético. Esta fase se denomina fase de neutralización, que se revisa a continuación.

La reacción con aminas se lleva a cabo con los polímeros obtenidos con el ajuste a 160 y 180°C del fluido térmico durante la fase de polimerización de la resina epoxi.

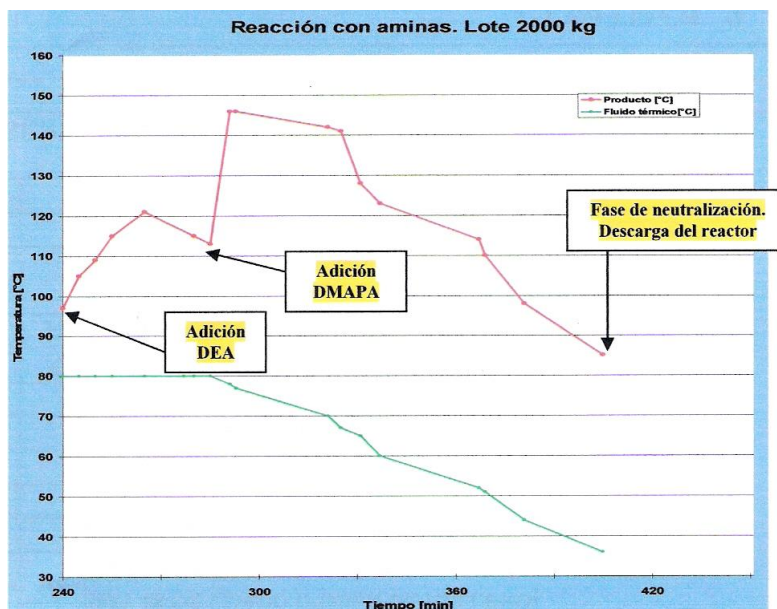


Figura 3.64. Reacción con aminas. Lote 2000 kg.

a-iv.) Fase de neutralización

Las condiciones establecidas para obtener en esta fase una distribución de tamaño de partícula (DTP) adecuado son:

- Tiempo de descarga: 30 minutos
- Temperatura de la disolución de ácido acético: 26°C
- Velocidad de agitación 8- 9 m/s.

El tanque en el que se prepara la disolución de ácido acético y sobre la que se descarga el contenido del reactor, no dispone de variador de velocidad continuo como en el laboratorio. Las únicas agitaciones posibles son 100 – 200 y 300 r.p.m. Con un radio del agitador $R = 0.3$ m se necesita ajustar la agitación a $\omega = 300$ r.p.m. para conseguir una velocidad lineal de agitación en punta de agitador de 9.4 m/s. Las dos primeras condiciones se ajustan antes de realizar la descarga. Se someten a la fase de neutralización ambos polímeros obtenidos anteriormente.

Realizadas las neutralizaciones las DTP para ambos casos, los datos se presentan en la tabla 3.72.

DTP LOTE 2000 KG

Tamaño de partícula (nm)	Lote 2000 kg	
	Tª fluido = 160°C	Tª fluido = 180°C
10	0,0	0,0
20	0,0	0,0
30	0,0	0,0
40	0,0	0,0
50	0,0	0,0
60	0,0	0,0
70	0,0	0,0
80	0,0	0,0
90	0,0	0,0
100	0,0	0,1
110	0,1	0,1
120	0,2	0,3
130	0,5	0,4
140	1,5	2,1
150	8,0	7,1
160	17,3	18,2
170	26,9	27,1
180	26,8	27,0
190	13,4	13,1
200	3,1	2,3
210	1,4	1,3
220	0,5	0,4
230	0,2	0,3
240	0,1	0,1
250	0,0	0,1
260	0,0	0,0
270	0,0	0,0
280	0,0	0,0
290	0,0	0,0
300	0,0	0,0

Tabla 3.72. DTP lote 2000 kg

Gráficamente, se presentan los datos anteriores en la figura 3.65 siguiente.

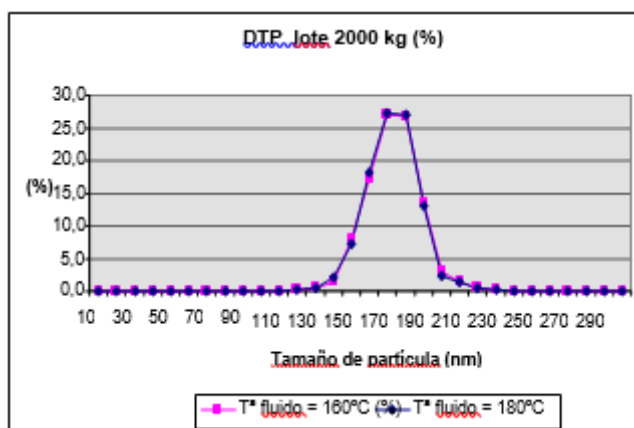


Figura 3.65. Gráfica de DTP lote 2000 kg.

Ambas DTP son completamente comparables, confirmando la conclusión que la polimerización de la resina epoxi con el fluido térmico ajustado a 160 y 180°C no produce diferencias apreciables. Además, comparando estas DTP con las obtenidas durante la fase de desarrollo, estas son muy similares.

a-v.) Ajuste a viscosidad

A continuación, se adiciona la cantidad de agua desionizada para completar la fórmula y ajustar a viscosidad.

Realizada la adición se obtiene una viscosidad ICI 25°C = 65 y 60 mPa*s, respectivamente para los polímeros obtenidos con el fluido térmico a 160 y 180 °C. Estos datos están en perfecto acuerdo con los datos obtenidos en el desarrollo. Estos indican que el proceso se ha ajustado bien. Las condiciones de calentamiento y enfriamiento han sido un éxito y, a continuación, se confirmarán estas conclusiones con la fabricación de un lote piloto de 5000 kg. A medida que aumenta el tamaño del lote, aumenta en paralelo el tiempo implicado en los ciclos de calentamiento y de enfriamiento. Por lo tanto, con objeto de optimizar los tiempos de producción, se marca la temperatura del fluido térmico en 180°C.

a-vi.) Realización del control final.

Parámetros de la laca [128], [133], [135]

- pH (23° C) = 5.9
- Densidad (23° C) = 1.058 g/cm³
- Contenido en sólidos (30'/180°C/1g) = 39.1%

Parámetros del baño [111], [125], [128], [133], [135]

Se forma el baño según lo indicado en el Anexo 2, b-2, se deja en agitación durante dos horas.

- pH(23° C) = 5.8
- Conductividad (23° C) = 1850 µS/cm
- Densidad (23° C) = 1.081g/ cm³
- Contenido en sólidos (30'/180°C/1 g) = 19.1%
- Contenido en cenizas s.s. (1 h/750°C/1 g) = 17.8%

I.) Evaluaciones sobre probetas aplicadas [61], [114], [116], [122]

La aplicación se realiza en condiciones Standard. Una vez lavadas y secadas las probetas 30 minutos a 180°C, se evalúan visualmente:

- Aspecto superficial = Bueno
- Cráteres = Sin cráteres
- Efecto L = Bueno

El espesor de pintura medido es de 19 – 20 µm.

Los resultados del control muestran un producto ajustado a la especificación establecida.

b.) Segundo paso del ajuste del proceso: tamaño de lote 5000 kg

b-i.) y b-ii) Fase de polimerización de la resina epoxi.

En este caso la cantidad de producto en el reactor para la fase de polimerización de la resina epoxi es de 1303 kg.

A continuación, en la figura 3.66, se presenta la dinámica de calentamiento y enfriamiento en este caso – Tª fluido térmico de 180°C - de esta fase de polimerización.

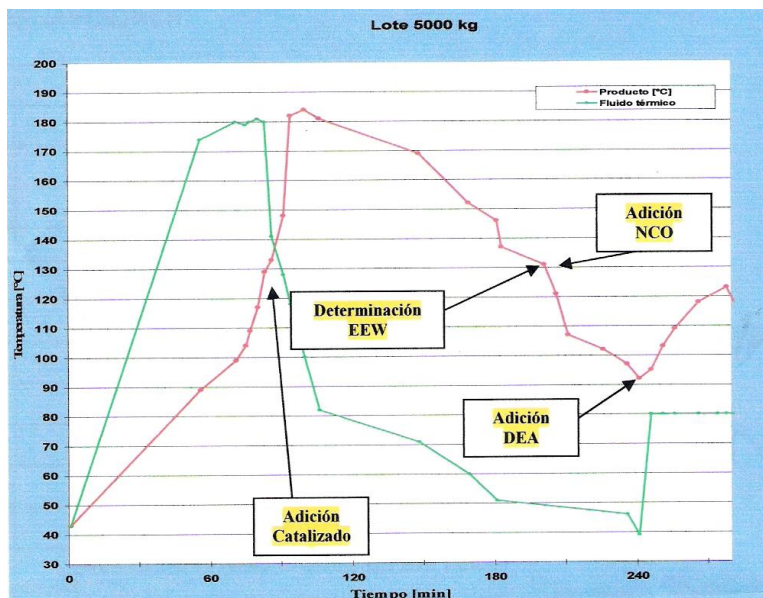


Figura 3.66. Calentamiento – enfriamiento. Lote de 5000 kg.

Las características del polímero obtenido y los tiempos implicados se muestran en la tabla 3.73. En ella se comparan los datos obtenidos en el caso del lote de 2000 kg, frente al actual de 5000 kg.

POLIMERIZACIÓN EPOXI LOTES 2000 Y 5000 KG

		Lote 2000 kg	Lote 5000 kg
Tiempo hasta (min)		EEW obtenido (g/eq)	EEW obtenido (g/eq)
Calentamiento a 130°C	78'		82'
EEW final válido	108'		118'
EEW (1) obtenido (g/eq)		499	508
Total tiempo	182'		200'
Viscosidad ICI 125°C (mPa*s)		194	198
Mn		1370	1350
Mw		3185	3280
PD		2.31	2.41

Tabla 3.73. Datos polimerización epoxi. Lotes 2000 y 5000 kg.

De la comparativa anterior se desprenden las siguientes ideas:

- Según lo esperado, se tarda más tiempo en la fase de calentamiento y en alcanzar el valor de EEW objetivo.
- Los parámetros del polímero obtenido son muy similares entre ambos lotes fabricados. Es decir, el polímero obtenido es similar entre ambos tamaños de lote.

Por lo tanto, el esquema de calentamiento y enfriamiento da lugar a un polímero similar entre ambos tamaños de lote al igual que al obtenido durante la fase de desarrollo a escala de laboratorio.

b-iii.) Fase de reacción con aminas.

En la siguiente figura 3.67 se muestra la dinámica de calentamiento y enfriamiento de esta fase para el caso del lote de 5000 kg.

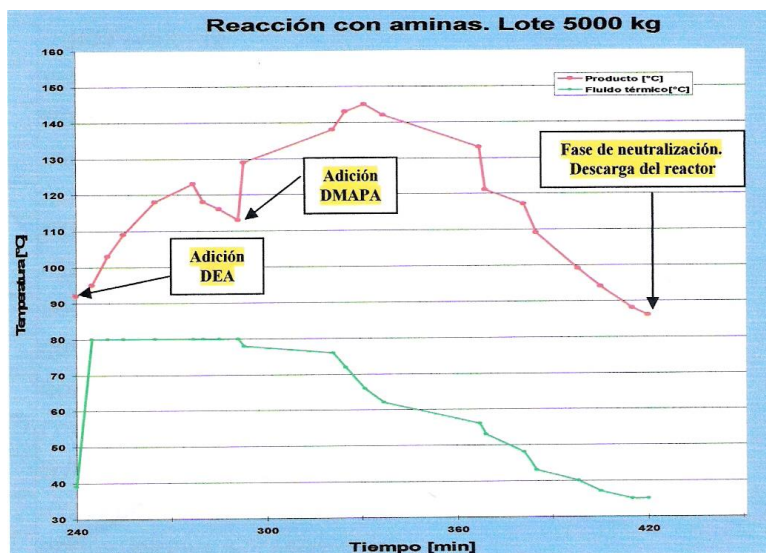


Figura 3.67. Reacción con aminas. Lote 5000 kg.

Una vez finalizada esta fase y alcanzada la temperatura final de 86°C, acaba la fase de construcción del polímero, para, seguidamente, pasar a la fase de neutralización mediante la reacción con la disolución de ácido acético.

b-iv.) Fase de neutralización.

En el tanque sobre el que se descarga el contenido del reactor se ha preparado la disolución de ácido acético, mantenida a 26°C. La agitación se lleva a cabo mediante un agitador de 0.55 m radio.

Las posibilidades de agitación se limitan a 50 – 100 – 150 y 200 r.p.m. Los cálculos para 150 r.p.m. muestran una velocidad de agitación lineal a punta de pala de agitador de 8.6 m/s, que está dentro del rango de velocidad deseada.

En conjunto, se fijan las siguientes condiciones para la descarga:

- Tiempo de descarga: 30 minutos
- Temperatura de la disolución de ácido acético: 26°C
- Velocidad de agitación 8.6 m/s.

La dispersión así obtenida se caracteriza mediante la DTP. En la siguiente tabla 3.74 se muestran las DTP de las dispersiones obtenidas en el caso de los lotes de 2000 y 5000 kg, comparativamente.

DTP Lotes 2000 y 5000 kg

Tamaño de partícula (nm)	Lote 2000 kg (%)	Lote 5000 kg (%)
10	0,0	0,0
20	0,0	0,0
30	0,0	0,0
40	0,0	0,0
50	0,0	0,0
60	0,0	0,0
70	0,0	0,0
80	0,0	0,0
90	0,0	0,0
100	0,1	0,1
110	0,1	0,1
120	0,3	0,6
130	0,4	1,3
140	2,1	2,9
150	7,1	6,6
160	18,2	17,1
170	27,1	26,1
180	27,0	24,9
190	13,1	13,7
200	2,3	3,3
210	1,3	2,4
220	0,4	0,6
230	0,3	0,1
240	0,1	0,1
250	0,1	0,1
260	0,0	0,0
270	0,0	0,0
280	0,0	0,0
290	0,0	0,0
300	0,0	0,0

Tabla 3.74. DTP Lotes 2000 y 5000 kg

Gráficamente en la siguiente figura 3.68.

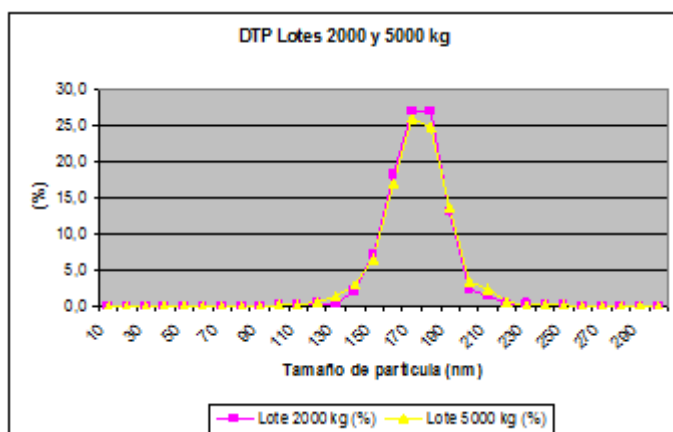


Figura 3.68. Gráfica de los datos de tabla 3.74.

Del mismo modo, en el caso del lote de 5000 Kg se obtiene una DTP ajustada a las expectativas, con escasas diferencias entre las DTP obtenidas para los lotes fabricados hasta ahora; de 2000 y 5000 kg.

b-v.) Ajuste a viscosidad

Seguidamente se completa la fórmula con la cantidad de agua desionizada y se ajusta a viscosidad, obteniéndose una viscosidad ICI 25°C = 69 mPa*s, dato que está en perfecta armonía con los datos obtenidos en el desarrollo y en la fabricación de 2000 kg. Los resultados confirman un proceso bien ajustado. Este extremo se confirmará con la fabricación del lote de tamaño definitivo: 30000 kg.

b-vi.) Realización del control final.

Parámetros de la laca [128], [133], [135]

- pH (23° C) = 5.8
- Densidad (23° C) = 1.059 g/cm³
- Contenido en sólidos (30'/180°C/1g) = 39.0%

Parámetros del baño [111], [125], [128], [133], [135]

Se forma el baño según lo indicado en el Anexo 2, b-2, se deja en agitación durante dos horas.

- pH(23° C) = 5.85
- Conductividad (23° C) = 1900 µS/cm
- Densidad (23° C) = 1.079 g/ cm³
- Contenido en sólidos (30'/180°C/1 g) = 19.3%
- Contenido en cenizas s.s. (1 h/750°C/1 g) = 18.0%

Evaluaciones sobre probetas aplicadas [61], [114], [116], [122]

La aplicación se realiza en condiciones Standard. Una vez lavadas y secadas las probetas 30 minutos a 180°C, se evalúan visualmente:

- Aspecto superficial = Bueno
- Cráteres = 0.1 Cr/dm²
- Efecto L = Bueno

El espesor de pintura medido es de 19 – 20 µm.

De la misma manera, en este caso, los resultados del control muestran un producto de acuerdo a la especificación fijada.

c.) Tercer paso del ajuste del proceso: tamaño de lote 30000 kg

Simplemente indicar que este es el tamaño del lote definitivo para este producto.

c-i.) y c-ii) Fase de polimerización de la resina epoxi.

Ahora, la cantidad de producto en el reactor para la fase de polimerización de la resina epoxi es de 7818 kg. Siguiendo con el argumento presentado al fabricar el lote de 5000 kg, es de esperar unos procesos de calentamiento y de enfriamiento más lentos. En consecuencia, la temperatura del fluido térmico se mantiene en los 180°C.

Sobre el polímero obtenido se realizan las determinaciones fijadas. Conjuntamente con los datos del proceso de calentamiento – enfriamiento, estos se presentan en la tabla 3.75, donde se encuentran con los del polímero obtenido para los lotes de 2000, 5000 y 30000 kg.

POLIMERIZACIÓN EPOXI LOTES 2000, 5000 y 30000 KG

Tiempo hasta (min)	Lote 2000 kg EEW obtenido (g/eq)	Lote 5000 kg EEW obtenido (g/eq)	Lote 30000 kg EEW obtenido (g/eq)
Calentamiento a 130°C	76'	82'	90'
EEW final válido	106'	118'	120'
EEW (1)obtenido (g/eq)	499	508	503
Total tiempo	182'	200'	210'
Viscosidad ICI 125°C (mPa·s)	194	196	189
Mn	1370	1350	1310
Mw	3165	3260	3235
PD	2.31	2.41	2.47

Tabla 3.75 Datos polimerización epoxi. Lotes 2000, 5000 y 30000 kg.

En la siguiente figura 3.69, se muestra la dinámica de calentamiento y enfriamiento en este caso.

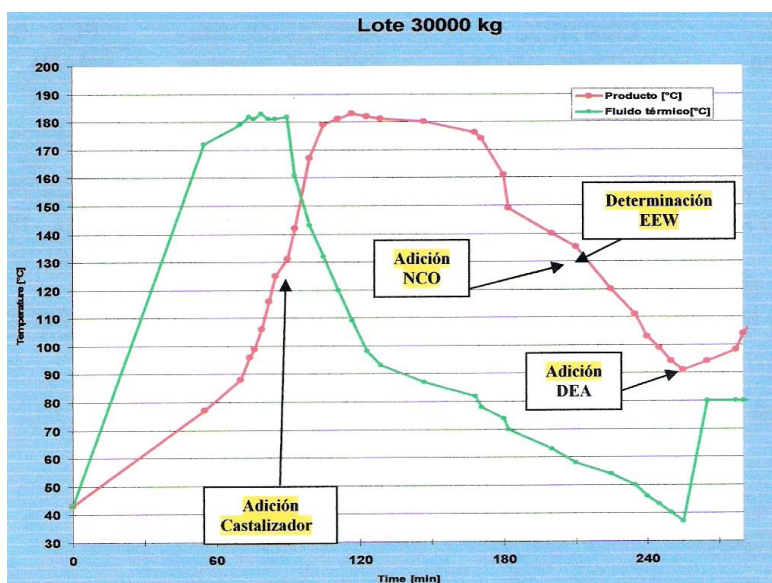


Figura 3.69. Calentamiento - enfriamiento. Lote 30000 kg.

La tabla 3.75 muestra unos parámetros del polímero obtenido muy similares entre los tres tamaños de lote. Asimismo, muestra que el ciclo de calentamiento es más lento a medida que aumenta el tamaño del lote, pero en el caso del lote de 30000 kg, el tiempo que transcurre hasta alcanzar el valor de EEW objeto es muy similar. La explicación se encuentra en que el reactor para este lote dispone de un circuito de calentamiento – enfriamiento optimizado en cuanto a su capacidad, ya que el lote definido para este tipo de productos es, precisamente, de 30000 kg.

c-iii.) Fase de reacción con aminas.

En la siguiente figura 3.70 se presenta el gráfico de calentamiento y enfriamiento durante la fase de reacción con las aminas DEA y DMAPA.

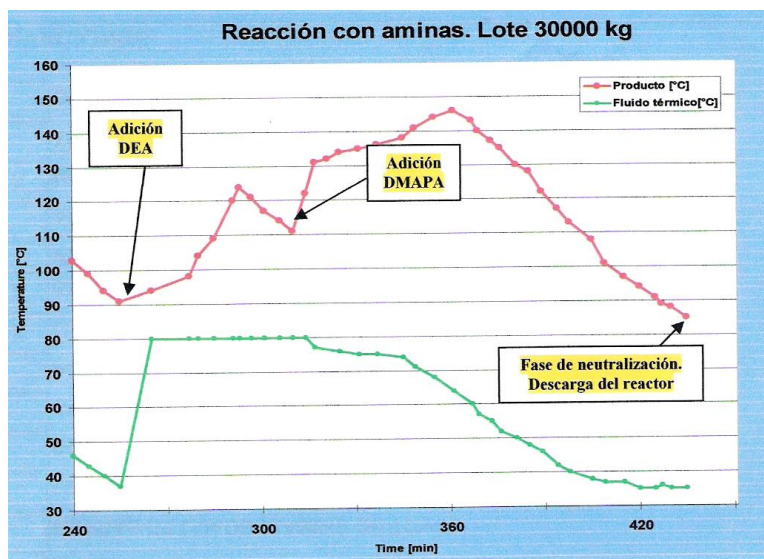


Figura 3.70. Reacción con aminas. Lote 30000 kg.

Al final de la fase de reacción aminas finaliza, a su vez, la fase de síntesis del polímero. El siguiente pase consiste en convertir el polímero orgánico – insoluble en agua – en una dispersión acuosa mediante la reacción con ácido. A tal efecto, como ya se ha comentado, se ha preparado una disolución de ácido acético, y se descarga el contenido del reactor **sobre** dicha disolución.

c-iv.) Fase de neutralización.

Las condiciones para proceder a la descarga son las ya conocidas:

- Tiempo de descarga: 30 minutos
- Temperatura de la disolución de ácido acético: 26°C
- Velocidad de agitación 8 - 9 m/s.

Según lo indicado anteriormente, el tanque en el que está preparada la disolución de ácido acético y donde se descarga el contenido del reactor, tiene una capacidad de 35m³. El radio del agitador es de R = 0.8 m, y la velocidad de rotación se ajusta a $\omega = 100$ r.p.m., de manera que la velocidad lineal a punta de pala de agitador es de 8.4 m/s. En estas condiciones se descarga el contenido del reactor y se obtiene la dispersión que se procede a caracterizar mediante la DTP.

En la tabla 3.76 se muestran las DTP de las dispersiones obtenidas en el caso de los lotes de 2000, 5000 y 30000 kg, comparativamente.

DTP Lotes 2000, 5000 y 30000 kg

Tamaño de partícula (nm)	Lote 2000 kg (%)	Lote 5000 kg (%)	Lote 30000 kg (%)
10	0,0	0,0	0,0
20	0,0	0,0	0,0
30	0,0	0,0	0,0
40	0,0	0,0	0,0
50	0,0	0,0	0,0
60	0,0	0,0	0,0
70	0,0	0,0	0,0
80	0,0	0,0	0,0
90	0,0	0,0	0,1
100	0,1	0,1	0,3
110	0,1	0,1	0,4
120	0,3	0,6	1,1
130	0,4	1,3	1,8
140	2,1	2,9	3,2
150	7,1	6,6	6,9
160	18,2	17,1	15,7
170	27,1	26,1	24,6
180	27,0	24,9	23,3
190	13,1	13,7	11,4
200	2,3	3,3	4,2
210	1,3	2,4	3,1
220	0,4	0,6	1,8
230	0,3	0,1	1,1
240	0,1	0,1	0,6
250	0,1	0,1	0,3
260	0,0	0,0	0,1
270	0,0	0,0	0,0
280	0,0	0,0	0,0
290	0,0	0,0	0,0
300	0,0	0,0	0,0

Tabla 3.76. DTP lotes 2000, 5000 y 30000 kg.

Gráficamente, los datos anteriores en la figura 3.71, si bien, a medida que aumenta el tamaño del lote, esta se hace ligeramente más ancha.

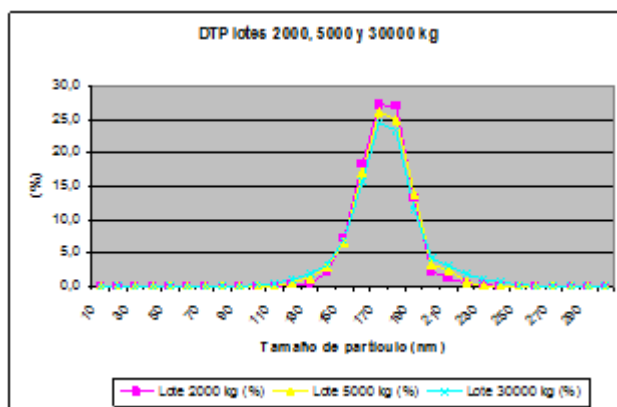


Figura 3.71. Gráfica de los datos de la tabla 3.76.

c-v.) Ajuste a viscosidad

Seguidamente, se realiza el ajuste a viscosidad con agua desionizada, quedando esta, finalmente, a ICI 25°C = 73 mPa*s

c-vi.) Realización del control final.

Parámetros de la laca [128], [133], [135]

- pH (23° C) = 6.0
- Densidad (23° C) = 1.061 g/cm³
- Contenido en sólidos (30'/180°C/1g) = 39.3%

Parámetros del baño [111], [125], [128], [133], [135]

Se forma el baño según lo indicado en el Anexo 2, b-2, se deja en agitación durante dos horas.

- pH (23° C) = 5.9
- Conductividad (23° C) = 1830 μS/cm
- Densidad (23° C) = 1.076 g/ cm³
- Contenido en sólidos (30'/180°C/1 g) = 19.1%
- Contenido en cenizas s.s. (1 h/750° C/1 g) = 18.2%

Evaluaciones sobre probetas aplicadas [61], [114], [116], [122]

La aplicación se realiza en condiciones Standard. Una vez lavadas y secadas las probetas 30 minutos a 180°C, se evalúan visualmente:

- Aspecto superficial = Bueno
- Cráteres = 0.2 Cr/dm²
- Efecto L = Bueno

El espesor de pintura medido es de 19 – 21 μm.

Los resultados del control muestran un producto de acuerdo a la especificación marcada y en concordancia con lo obtenido en el caso de los lotes de menor tamaño.

Así se concluye la fase de puesta en producción, obteniendo un proceso mediante lotes de producción de tamaño sucesivamente mayor. El lote industrial debe ser el mayor posible, de 30000 kg. En la siguiente tabla 3.77 se muestran reunidos los resultados de los controles realizados en para los tres tamaños de lote realizados durante la fase de puesta en producción del producto objeto de este desarrollo. Se muestran los tres niveles de control realizados:

- Sobre la laca líquida.
- Sobre la pintura líquida fabricada con esta laca.
- Sobre las probetas aplicadas con esta pintura.

Resumen resultados control

		Lote de 2 T	Lote de 5 T	Lote de 30 T
Control laca				
pH (23°C)		5.9	5.8	6.0
Densidad (23°C)	(g/cm3)	1.058	1.059	1.061
Extracto seco (1)	(%)	39.1	39.0	39.3
Control pintura				
pH (23°C)		5.8	5.85	5.9
Conductividad (23°C)	$\mu\text{S}/\text{cm}$	1850	1900	1830
Densidad (23°C)	(g/cm3)	1.081	1.079	1.076
Extracto seco (1)	(%)	19.1	19.3	19.1
Cenizas s.s. (2)	(%)	17.8	18.0	18.2
Control probetas				
Aspecto		Bueno	Bueno	Bueno
Cráteres	n°/dm2	0.0	0.1	0.2
Efecto L		Bueno	Bueno	Bueno

(1) 30'/180°C/1g

(2) 1h/750°C/1 g

Tabla 3.77. Resumen resultados de control

Los tiempos implicados en la fabricación de un lote de 30000 kg, se muestran en la siguiente tabla 3.78.

Proceso	Tiempo (min)
Revisión de las instalaciones.....	90
Revisión equipos auxiliares.....	60
Dosificación en reactor.....	300
Síntesis del polímero (hasta reacción con aminas).....	435
Filtración.....	540
Control de calidad.....	240
Envasado.....	180

Tabla 3.78. Tiempos de proceso.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez finalizado el desarrollo y la puesta en producción del producto desarrollado, procede realizar un estudio y una valoración de lo conseguido por él.

4.1 Los resultados obtenidos frente a los objetivos planteados

A modo de resumen, en la tabla 4.1 se presentan los objetivos planteados al inicio de este trabajo y su cumplimiento por parte del producto desarrollado. Se ha incluido un código de colores para poder discernir inmediatamente si el cumplimiento ha sido total o parcial.

RESULTADOS FINALES FRENTE A OBJETIVOS			
(Valores de Noviembre 2016)			
	Producto actual	Objetivo	Producto desarrollado
VOC (%)	10	1 a 2	1
NCO	TDI	Eliminar NCO tóxico	MDI
Tiempo de proceso (h)	55 - 60	-20%	31 - 32
Densidad película seca (g/cm ³)	1,37	-20%	1,29
Pérdida en horno (%)	18 - 20	≤ 15	14,5 - 16
Coste materia prima (Euros/kg)	0,981	-15%	0,692
Contenido en sólidos (%)	33	40	39,2

Tabla 4.1. Resultados frente a objetivos

A continuación, se procede a revisar y discutir cada resultado obtenido individualizadamente frente a cada uno de los objetivos establecidos al inicio de este trabajo. Adicionalmente, en cada caso se presentará el impacto económico y, en su caso, la implicación ecológica que representa cada uno de ellos.

4.2 Reducción del contenido en VOC [63], [64]

4.2.1 Resultados

Es uno de los dos objetivos iniciales que desencadenan este trabajo, junto con el de la eliminación de la materia prima tóxica TDI.

En el capítulo 3.1.1 se abordó el objetivo teniendo en cuenta la importante condición de contorno adicional: *el contenido máximo en disolvente orgánico será aquel que permita no tener que mantener en funcionamiento el equipo de incineración y seguir cumpliendo con la legislación vigente.*

Los cálculos presentados a lo largo del trabajo están recogidos en el Anexo 4 y, a modo de resumen, en la tabla 3.62 del capítulo 3.5. En esta comparativa se aprecia la reducción drástica del contenido en VOC que se ha obtenido comparando todas las influencias que se desprenden del desarrollo del nuevo producto:

- Reducción del consumo de pintura por incremento del extracto seco.
- Reducción del consumo de pintura por reducción de la densidad de los sólidos
- Reducción de las emisiones debido a la reducción del % de disolvente en la fase de polimerización de la resina epoxi.
- Reducción de las emisiones debido a la menor proporción de VOC en los agentes bloqueantes del isocianato.

En particular, el valor del contenido en VOC durante la fase de polimerización de la resina epoxi – 1% de BDG – se fija a través de un cálculo teórico en los que se cubre un rango de 0,5 – 2,5%, como se muestra en la tabla 3.7 del capítulo 3.1. La vía de trabajo seleccionada al inicio de este estudio ha consistido en compensar el aumento de viscosidad debido a la reducción del % disolvente a través de la reducción del tamaño del polímero, el EEW_{final} a alcanzar.

La reducción del % disolvente implica una viscosidad sensiblemente mayor, que puede llegar a impedir el manejo físico del polímero en el propio reactor. En el mejor de los casos la mezcla no se agita – no se mueve –; en el peor, el agitador se puede llegar a deformar.

En definitiva, la reducción del contenido en disolvente da lugar a las siguientes consecuencias tangibles:

- Cumplimiento de la normativa legal existente sobre emisiones de VOC a la atmósfera sin necesidad de funcionamiento de los incineradores.
- Margen para el cumplimiento futuro de las posibles normativas que aparezcan, cada vez más restrictivas.
- No emisión a la atmósfera de la cantidad de CO₂ correspondiente al proceso de incineración.

4.2.2 Valoración económica [140]

Se puede calcular para el caso tipo una concentración de VOC en el aire emitido de 0,14 g VOC/m³. Aplicando la gráfica de la figura 4.1 son necesarios, aproximadamente, 60 m³ de gas /10000 m³ de aire emitido, lo que supone para el caso estudiado, un consumo de 2850 m³ de gas natural / hora. Con un precio de 0,28 Euros/Nm³ de gas natural, el coste supone **4,6 millones de Euros** al año en el caso de una instalación tipo.

Según la formulación de la pintura standard, los cálculos mostrados en la tabla 3.6, dan como resultado unas emisiones de 82.5 – 96.4 mg C orgánico / Nm³. Dado que todos los disolventes empleados son VOC se precisa mantener en funcionamiento el equipo de incineración con objeto de cumplir la legislación actual cuyo límite se establece en 75 mg C orgánico / Nm³.

4.2.3 Implicaciones ecológicas [64]

En el anexo 5 se presenta el cálculo realizado mostrando que, con el desarrollo presente, se evita la emisión a la atmósfera de aproximadamente 29000 T de CO₂ al año, en un cliente tipo de la industria de fabricación de automóviles.

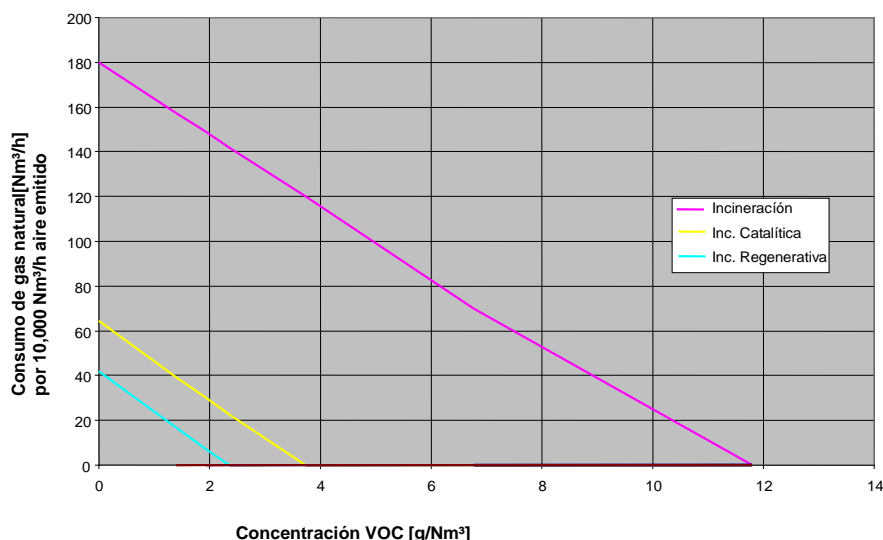
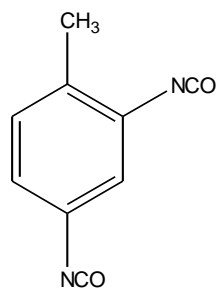


Figura 4.1 Consumo de gas natural

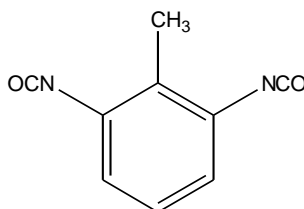
4.3 Eliminación del TDI [139]

4.3.1 Resultados

Como se indica en el capítulo 3.1.4, la tecnología antigua utiliza Toluendiisocianato como agente reticulante. Este compuesto está clasificado en la Unión Europea como “muy tóxico”. Tanto las legislaciones laborales como la presión interna de los grupos químicos obligan a la disminución del uso de este tipo de sustancias.



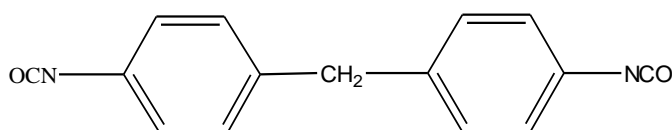
2,4 TDI



2,6 TDI

A partir de los valores de la tabla 3.41 del capítulo 3.1, el producto que sobresale como sustituto es, claramente, MDI, incluyendo tanto su menor toxicidad como su precio de compra sensiblemente más bajo que los del resto. La toxicidad de los isocianatos es, en general, directamente proporcional a su presión de vapor, ya que, debido a su volatilidad, pueden ser inhalados por las vías respiratorias.

Por lo tanto, se selecciona MDI como isocianato a ensayar en el presente desarrollo:



Peso molecular = 250 g/mol Peso equivalente = 125 g/eq.

El MDI industrial utilizado presenta un peso equivalente de 132 g/eq, lo que significa que no es monomérico completamente; será este último valor del peso equivalente el que se utilice en todos los cálculos.

La participación del isocianato en la química durante la reticulación implica la reacción de estos grupos con los OH secundarios de la cadena polimérica. Los grupos isocianato reaccionan rápidamente con agua y, dado que el producto es base agua, hay que proceder a bloquear dichos grupos. Esta reacción es reversible con la temperatura y, al alcanzar dicha temperatura umbral en el horno de secado, se regeneran los grupos funcionales que comienzan a reaccionar con los mencionados OH. La secuencia de reacciones se presenta en las figuras 3.25 a 3.29.

4.3.2 Valoración económica [140]

Retomando los valores de la tabla 3.41, el MDI seleccionado es claramente más asequible que el TDI: - 1,21 €/kg. Como se indica en la composición del Producto 1, el MDI interviene en un 10%. Habida cuenta un volumen de producción de 1500 a 1700 T/mes, su participación en el ahorro de costes es de 2 – 2,26 millones de Euros anuales. Esto supone aproximadamente un 40 – 42% del total del ahorro de coste de materia prima conseguido en este desarrollo.

4.3.2 Implicaciones ecológicas [64], [139].

El TDI es clasificado por la Comunidad Europea como "Muy Tóxico". Es imprescindible la lectura de las hojas de seguridad antes de su manipulación, así como una indumentaria de protección personal adecuada para evitar el mínimo contacto, inhalación o ingesta. Sus pictogramas:



Debido a la baja presión de vapor del MDI presenta un menor riesgo de inhalación o contaminación durante su manipulación. Pese a su baja presión de vapor y su estado sólido pequeñas trazas en el ambiente pueden ocasionar problemas respiratorios serios. Los pictogramas:



La sustitución total del TDI por MDI supone una mejora importante para el medio ambiente, entendiendo por tal, también el ambiente de trabajo. Como se pone de manifiesto en su hoja de seguridad, no es un compuesto exento de peligrosidad, por lo que hay que mantener unas medidas de protección individual importantes, sin llegar a los límites que marcaba el TDI.

4.4 Reducción del tiempo de proceso

4.4.1 Resultados

La reducción del tiempo de proceso se basa en la eliminación de una etapa del propio proceso. Esta etapa – llamada “stripping” -, consiste en mantener durante 24 – 26 h la laca acabada a presión reducida y a 40°C de manera que se extrae una cantidad de VOC del producto antiguo. El nuevo desarrollo, que ya cumple de entrada la legislación debido a su composición, hace innecesaria esta etapa, con lo que la reducción del tiempo es, precisamente, de esas 24 – 26 horas.

4.4.2 Valoración económica [140]

Según la tabla 4.1, la duración del proceso para el producto antiguo es de 55 – 60 horas. La reducción que significa el proceso para el nuevo producto es de un 40%, lo que implica directamente un incremento de la capacidad de producción de la planta del 40% sin otros incrementos de costes.

Por otra parte, el coste de producción se ve también reducido en 5 – 7 c€/kg, sobre los 18 – 20 c€/kg que cuesta fabricar el producto antiguo. Para los volúmenes de producción indicados, significa un ahorro adicional de 0,8 – 1,3 millones de Euros anuales.

Como se presenta en el capítulo siguiente 4.4.3, la ausencia de residuos se traduce en un ahorro adicional de 20 – 46000 € en tratamiento de dichos residuos, habida cuenta de un coste de 40 – 50 €/T de residuo.

4.4.3 Implicaciones ecológicas [64]

La ausencia del proceso de stripping, que es la clave en la reducción del tiempo de proceso, implica la desaparición de un residuo importante, a saber, el propio destilado del proceso. Esta cantidad oscilaba del 3 al 5 % del lote y se recoge en envases.

Recordando una producción de laca de 1500 – 1700 T /mes, la generación de residuos es de 495 a 935 T /año. El residuo está constituido por una mezcla de un número elevado de especies químicas y de disolventes, de composición no estrictamente constante, por lo que no es susceptible de reutilización y se tiene que entregar a un gestor de residuos autorizado para su destrucción.

La ausencia de este paso del proceso como consecuencia del nuevo desarrollo evita la generación de esta importante cantidad de residuo y de la necesidad de su eliminación controlada.

4.5 Reducción de la densidad de película seca [126]

4.5.1 Resultados

El cálculo se realiza siguiendo las indicaciones del Anexo 2, dando el resultado indicado en la tabla 4.1. La reducción de la densidad de los sólidos, también llamada densidad de sólidos, se

posibilita al poder incrementar la relación Laca/ Pasta (R L/P), desde el antiguo valor de 3 al nuevo valor de 4. La línea de razonamiento presentada en el capítulo 3.3, significa que el menor EEW_{final} del nuevo polímero desarrollado facilita la accesibilidad del catalizador – que es un componente de la pasta – a los grupos isocianato bloqueados para su desbloqueo, una vez alcanzada la temperatura umbral. En definitiva, se necesita una cantidad menor de catalizador. La confirmación de este extremo se realiza comprobando los grados de reticulación a distintas temperaturas y con diferentes R L/P, cuyos resultados se muestran en las tablas 3.57, 3.58 y 3.59; gráficamente, en las figuras 3.37, 3.38 y 3.39, respectivamente.

Dado que la pasta presenta una densidad claramente mayor que la de la laca, al reducirse la proporción de pasta en la mezcla (ver la composición de los baños en el mismo capítulo 3.3), la densidad del conjunto disminuye.

4.5.2 Valoración económica

La valoración económica de este aspecto tiene dos vertientes.

a.) Para el cliente.

Tal y como se presenta en el Anexo 3, una disminución de la densidad de los sólidos implica directamente un menor consumo de pintura sólida para pintar la misma superficie a igualdad de espesor seco; o dicho de otra manera, con la misma cantidad de pintura sólida se puede pintar una mayor superficie a igualdad de espesor seco.

b.) Para la fabricación

Implica un aumento de capacidad de producción, dado que se debe fabricar menos cantidad de pintura para pintar la misma superficie, sin otros aumentos de costes.

En el caso del producto desarrollado, el incremento de capacidad de producción es del 6,4%.

Ambas ventajas se generan sin ningún otro coste añadido.

4.5.3 Implicación ecológica [64]

Consiste en la menor utilización de recursos, en la misma medida en que se reduce el consumo; un 6,4% menor.

4.6 Reducción del % de pérdida en horno [121]

4.6.1 Resultados

Los ensayos y resultados correspondientes se encuentran en el capítulo 3.2. Este ensayo se basa en el hecho de que, durante el secado en el horno, la película de pintura perderá sus componentes volátiles desprendidos, y permanecerá sobre la probeta únicamente la parte sólida de la pintura. Los componentes volátiles se componen del agua desionizada, de los disolventes orgánicos de la

fórmula y de los agentes de bloqueo que se liberan durante el secado. Para poder discernir entre ambos componentes de volátiles que se pierden durante el secado, la secuencia incluye un primer secado a 110°C, que asegura la evaporación de todo el agua que contiene, y, posteriormente, un secado a 175°C, temperatura a la que se ha desbloqueado el isocianato y se evaporan los agentes bloqueantes.

Comparando las dos alternativas desarrolladas, Producto-1 y Producto-2, el % de pérdida en horno se reduce claramente para el Producto 1 en unos valores del 14,5 – 16%, frente a 18 – 20 % del Producto -2 y del producto actual. Esta reducción se genera optimizando la relación entre los dos agentes bloqueantes implicados: BG y BDG, debido a sus diferentes pesos moleculares. A mayor peso molecular del agente bloqueante, mayor será la pérdida en horno que provoque. La gráfica de la figura 3.36 pone de manifiesto este efecto claramente. A modo de resumen, a menores pérdidas en horno, mayor extracto seco del producto.

4.6.2 Valoración económica

Todo aquel material que se evapore durante el proceso de secado en el horno, es material perdido y no permanece sobre la pieza pintada. El peso perdido en el horno – las pérdidas en horno – se producen al paso de la pintura aplicada por el horno y, ahí, se mezclan los dos efectos: la evaporación de los compuestos volátiles y la evaporación de los agentes bloqueantes. La suma de ambos constituye la cantidad de volátiles que se evaporan.

Según se ha indicado, el ensayo de pérdida en horno – eliminación de los agentes bloqueantes - se realiza a una $T^a = 175^{\circ}\text{C}$, después de haber permitido la evaporación de los volátiles a 110°C. Dado que el contenido en sólidos se realiza a una $T^a = 180^{\circ}\text{C}$, en este valor ya están contenidos ambos efectos. Por lo tanto, la valoración del impacto económico de la pérdida en horno se analizará en el capítulo 4.8.

4.6.3 Implicaciones ecológicas [64]

La optimización de la relación de agentes bloqueantes implica una menor emisión de VOCs a la atmósfera. De hecho, únicamente el 33% de los agentes bloqueantes son VOC en el sentido estricto de la definición.

4.7 Reducción del coste de materia prima [138]

4.7.1 Resultados

A lo largo de todo el desarrollo se han ido seleccionando las materias primas de forma que se

evitaran las más caras y favoreciendo aquellas más baratas. De hecho, comparativamente con el producto antiguo, el coste de materia prima entre este y el nuevo desarrollo se ha reducido en un 30%, de 0,981 €/kg a 0,692 €/kg.

4.7.2 Valoración económica

La valoración económica del ahorro anual sitúa a éste entre 4,8 – 5,4 millones de € anuales, para una producción de 1500 – 1700 T/ mes.

4.8 Incremento del contenido en sólidos (o del extracto seco)

4.8.1 Resultados

Como consecuencia del desarrollo presentado en el capítulo 3, se obtiene un producto nuevo con un contenido en sólidos del 39,2%, frente al 33% del producto antiguo. El menor EEW_{final} del polímero epoxi habilita este incremento.

4.8.2 Valoración económica

Siguiendo el cálculo realizado en el Anexo 2, se obtiene una reducción del consumo de pintura del 8 – 10 % debida directamente al incremento del contenido en sólidos.

4.8.3 Implicación ecológica [64]

El mayor contenido en sólidos, junto con la menor densidad de sólidos, da lugar a un menor consumo de productos, lo que implica, siguiendo el argumento del punto 4.5.3, una reducción en del consumo de recursos necesarios directamente proporcional a la disminución del consumo: 8-10%

4.9 Mejora del aspecto superficial y de la protección en cantos [122], [131], [141]

4.9.1 Resultados

El aspecto superficial del pintado de un automóvil es uno de los elementos que mayor impacto visual ejercen sobre el posible comprador; incluso sin que él mismo sea consciente de ello. La mejora del aspecto superficial, por tanto, es un argumento recurrente en todos los laboratorios afectados.

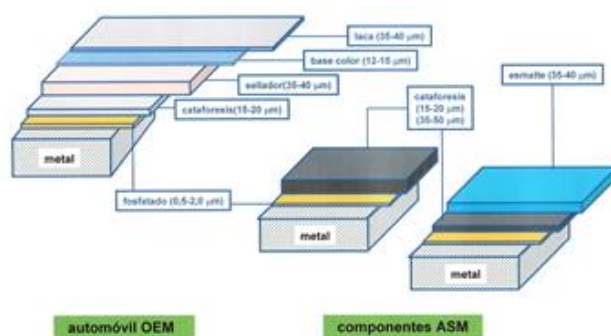


Figura 4.2 Sistema de pintado

Como se muestra en la figura 4.2, el pintado de un automóvil consiste en la aplicación de una serie de capas sucesivas sobre el sustrato metálico. El resultado final del aspecto es consecuencia del de cada una de las capas individuales. Por ello, la presión de mejora se ejerce sobre cada una de las capas; en este caso el de la cataforesis. El método de comprobación o medición de la rugosidad superficial consiste en una sonda que físicamente se desplaza por la superficie a valorar – figura 4.3 - generando un perfil orográfico de dicha superficie.



Figura 4.3 Aparato medidor de rugosidad

Existen muchos parámetros que caracterizan el perfil de rugosidad de una superficie, pero el más utilizado es el del valor de Ra. Este parámetro se define como:

$$Ra = \frac{1}{l_n} \int_0^{l_n} |Y(x)| dx$$

Siendo, l_n la longitud de desplazamiento de la sonda e $Y(x)$ el valor del perfil en cada punto. Más explícitamente, para un perfil como el indicado de ejemplo en la figura 4.4

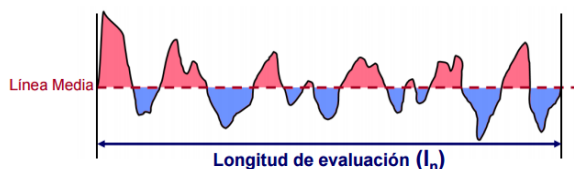


Figura 4.4. Perfil de ejemplo

el valor de Ra se calcula mediante la siguiente expresión:

Es el resultado de realizar la operación:
$$\frac{\sum (\text{Área}_{\text{rojo}}) + \sum (\text{Área}_{\text{azul}})}{l_n}$$

Realizando la medición de la rugosidad sobre probetas Bonder 26 aplicadas con baños formados con la laca antigua y la laca del presente desarrollo se obtienen los siguientes perfiles de rugosidad mostrados en las figuras 4.5 y 4.6, respectivamente.

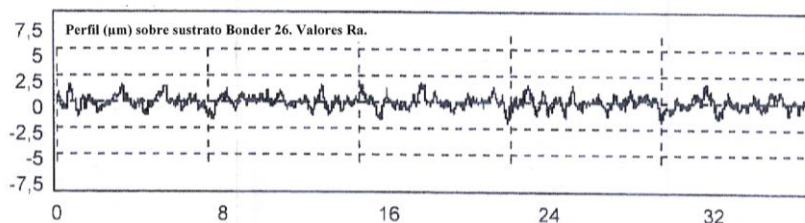


Figura 4.5 Perfil de rugosidad. Baño con laca antigua

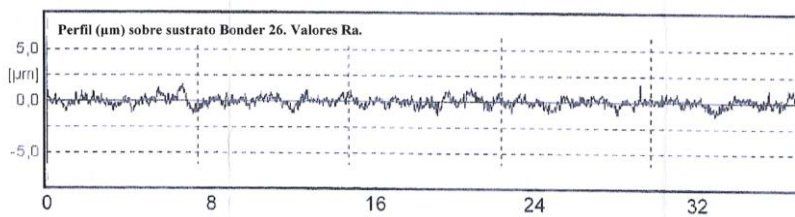


Figura 4.6 Perfil de rugosidad. Baño con laca del presente desarrollo.

Comparando ambos perfiles se aprecia visualmente una clara menor rugosidad en la figura 4.6, correspondiente al baño formado por la laca del presente desarrollo. Se ha pasado de un valor de Ra de 0,4 – 0,6 utilizando la laca antigua, a valores de 0,25 – 0,35 en el caso de utilizar la laca del presente desarrollo.

La siguiente capa de pintura, el sellador o imprimación, se aplicará sobre una superficie de perfil de rugosidad claramente menor, con lo que su aspecto final se verá favorecido. Y así sucesivamente al aplicar las restantes capas de pintura.

La mejora tan marcada del aspecto superficial se apoya, adicionalmente, en el siguiente efecto. En la figura siguiente, 4.7, se muestra el corte vertical de la película de pintura de cataforesis de tecnología tradicional, aplicada sobre un sustrato.

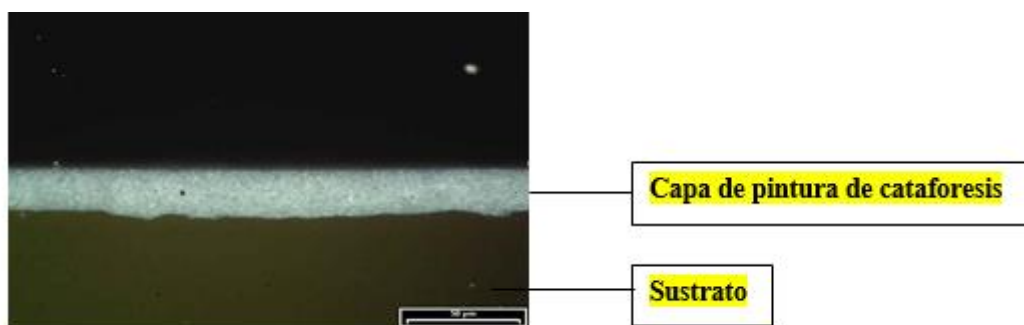


Figura 4.7. Corte vertical película de pintura. Tecnología tradicional.

Se aprecia una distribución uniforme de la pigmentación – que proviene de la pasta - en todo el espesor de la capa de pintura. Es decir, la pigmentación está distribuida de manera uniforme por toda la pintura.



Figura 4.8. Corte vertical película de pintura. Tecnología del desarrollo actual.

Por contra, en la figura 4.8 anterior, se muestra un corte similar obtenido para la capa de pintura de cataforesis fabricada con la laca del desarrollo descrito en este trabajo.

En la figura anterior se aprecian, al igual que en la figura 4.7, tanto el sustrato como la capa de pintura de cataforesis. Sin embargo, en esta última figura, además, se pueden ver dos zonas – Zona A y Zona B – bien diferenciadas. En la Zona A se aprecia una mayor concentración de pigmento que en la Zona B, que está más enriquecida en resina. La Zona A está más cerca del sustrato y la Zona B está en la superficie de la capa de pintura.

Esta sutil diferenciación en la distribución de la pigmentación implica consecuencias importantes para las propiedades y el comportamiento de la pintura. En la figura 4.9 se presentan las evoluciones cualitativas de las Zonas A y B para la pintura de nuevo desarrollo y para la pintura antigua en función de la temperatura. Es decir, la evolución de la viscosidad de la película húmeda a medida que se desplaza por el interior del horno de secado. La concentración distinta de pigmento presenta evolución de las viscosidades también diferentes. Se aprecia que la pintura antigua presenta una única curva de viscosidad – de color rosa - en función de la temperatura, debido a la mencionada distribución homogénea del pigmento por todo el espesor de la misma. Sin embargo, la pintura desarrollada, debido al gradiente de concentración de pigmento según el espesor – ver figura 4.8 – abre a dos curvas de viscosidad en función de la temperatura; una para la zona A y, otra para la zona B.

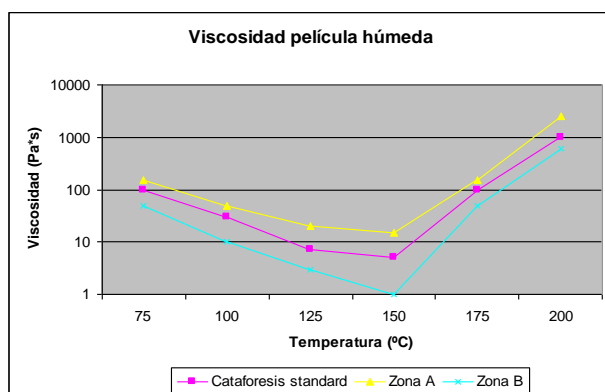


Figura 4.9 Curvas cualitativas viscosidad película húmeda.

Existe una significativa diferencia en la viscosidad entre las Zonas A y B. Así, la movilidad de ambas zonas es diferente:

- Zona A, más cercana al sustrato → mayor concentración en pigmento → menor movilidad ↔ mayor viscosidad
- Zona B, más cercana a la superficie → menor concentración en pigmento → mayor movilidad ↔ menor viscosidad

Las implicaciones se ilustran a continuación y son de dos tipos:

a.) Mejora del aspecto superficial. [122]

La zona B, menos concentrada en pigmento, presenta una mayor capacidad de fluir, lo que provoca que las irregularidades superficiales se “alisen” durante el secado. El resultado es un mejor aspecto superficial en su valoración tanto visual como en las medidas de rugosidad presentadas en las figuras 4.5 y 4.6, comparativamente con la pintura antigua.

b.) Mejora de la protección anticorrosivo en los cantos [141]

Toda pintura aplicada sobre una superficie, durante el proceso de secado tiende a retirarse de los bordes, con lo que estas partes de las piezas pintadas están menos protegidas por la pintura y son más susceptibles de presentar problemas de corrosión. Cualquier medida que impida la mencionada retirada de la pintura de los bordes estará favoreciendo que en dicho borde quede mayor espesor de pintura, aumentando, así, la protección anticorrosiva. La mayor viscosidad de la película húmeda en las proximidades del sustrato – zona A - aumenta la resistencia de la capa de pintura a retirarse de los bordes. El espesor en estas zonas aumenta respecto de una cataforesis standard y la protección anticorrosiva aumenta.

Este efecto se puede comprobar en las siguientes figuras 4.10 - para el caso de una cataforesis Standard – y en la figura 4.11 para la cataforesis fruto de este desarrollo (Se han modificado los colores para poder distinguir fácilmente ambas pinturas).

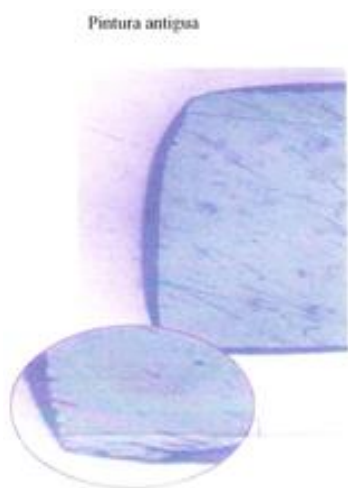


Figura 4.10. Protección en bordes. Cataforesis Standard.



Figura 4.11. Protección en bordes. Cataforesis nueva.

En las figuras anteriores se puede ver que en el caso de la cataforesis nueva- cuyo desarrollo se ha descrito en este trabajo - los bordes presentan un espesor mayor que en el caso de la cataforesis Standard. Como se ha indicado, mayor espesor de pintura implica mayor protección anticorrosiva.

En este caso no existe un impacto económico directo, sino un mejor aspecto superficial final que favorece la decisión del cliente. Sin embargo, aquí no se valora económicamente este extremo.

Tampoco se incluye una valoración ecológica de una mejora del aspecto superficial.

4.10 Ensayo de estabilidad [112],[113]

4.10.1 Resultados

Los registros de problemas que aparecen a lo largo del tiempo que transcurre entre la producción de una pintura y su utilización en el cliente, indican, que más del 40% se producen debido a problemas de estabilidad de la pintura. Este tiempo va desde unos pocos días hasta varios meses. Las condiciones de almacenamiento de la pintura en el cliente y los sistemas de aplicación son muy dispares y pueden agravar los problemas de estabilidad.

Dependiendo de la localización del producto, se pueden producir:

a.) En el envase de la pintura [61], [110]

- Sedimentación
- Separación de fases
- Aglomerados
- Formación de pieles
- Etc.

b.) Durante la carga de la pintura en las instalaciones del cliente:

- Bloqueo de bombas
- Taponamiento de filtros
- Etc.

Los aspectos anteriores implican una alteración en la composición y naturaleza de la pintura que se propone utilizar, lo cual genera durante la utilización: [61] [122], [123], [134]

- Falta de brillo
- Deficiente aspecto superficial
- Deficientes propiedades mecánicas y químicas
- Diferencias de color
- Etc.

Por lo tanto, es esencial formular una pintura cuya estabilidad sea correcta bajo unas condiciones de almacenamiento fijadas. Debe permanecer estable durante un tiempo de, aproximadamente, seis meses. Además, la aplicabilidad del producto en las condiciones específicas del cliente debe cumplirse también a lo largo de este tiempo.

Durante el presente desarrollo, se han realizado ensayos de estabilidad [112], [113] en dos momentos:

- Una vez establecido la composición final de la nueva laca.
- En las tres fabricaciones piloto (2, 5 y 30 T).

En el caso de las fabricaciones piloto, la de 30 T no se fabrica hasta que se ha comprobado que la estabilidad de los dos lotes menores es correcta. Una vez fabricada, también se comprueba su estabilidad. La estabilidad se ensaya en varios aspectos:

- 1.) Estabilidad de la laca. [110], [118]
 - i.) Aparición de separación de fases
 - ii.) Cambio en la DTP.
- 2.) Estabilidad del baño. [130]
 - i.) Pérdida de finura.
- 3.) Estabilidad en aplicación [114], [122]
 - i.) Aspecto superficial.
 - ii.) Efecto “L”.

Todos estos ensayos de estabilidad se realizan cada 4 semanas durante 6 meses. Las evaluaciones siguientes son el resumen de todas las estabilidades comprobadas, incluida la correspondiente al lote de 30 T.

Estabilidad de la laca [110], [112], [113], [118]

Aparición de separación de fases.

Esta comprobación se realiza visualmente. Para ello, con las muestras de la laca desarrollada se llenan tubos Nessler, unos tubos de vidrio de 35 cm de longitud y de 3 cm de diámetro. Los tubos se colocan en un bastidor y se comprueba periódicamente la posible aparición de separación de fases. Las muestras se mantienen a temperatura ambiente (25°C).

Los resultados indican que, a lo largo de los 6 meses indicados, no se observa ningún tipo de separación de fases en ninguna de las muestras.

Cambio en la DTP.

Relacionado con el punto anterior, un cambio en la DTP es la confirmación de que se puede estar produciendo una decantación en la laca. El mayor indicador consiste en la aparición de fracciones de mayor tamaño de partícula susceptibles de provocar la decantación.

La toma de muestras se realiza sin agitar el recipiente y en la parte superior de las mismas. Las muestras se mantienen a temperatura ambiente (25°C).

A continuación, la tabla 4.2 – gráfica en la figura 4.12 - corresponden a los valores de DTP y la correspondiente gráfica para la laca desarrollada a nivel de laboratorio. Adicionalmente, en las tablas 4.3, 4.4 y 4.5, cuyas gráficas se encuentran en las figuras 4.13, 4.14 y 4.15, respectivamente, se exponen los datos respectivos para los lotes de producción de tamaño 2, 5 y 30 T.

4. Resultados y Discusión

DTP Laca laboratorio composición nueva establecida

Tamaño de partícula (nm)	Inicial (%)	4 semanas (%)	8 semanas (%)	12 semanas (%)	16 semanas (%)	20 semanas (%)	24 semanas (%)
10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
40	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
50	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1
70	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
80	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1
90	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	0,2
100	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3
110	0,2	0,4	0,3	0,3	0,3	0,1	0,2
120	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2
130	0,6	0,7	0,5	0,7	0,5	0,7	0,5
140	2,0	1,8	1,9	2,1	2,2	2,1	2,2
150	7,3	7,4	7,5	7,1	7,4	7,2	7,4
160	18,0	17,8	17,9	18,2	18,1	18,2	18,1
170	27,3	27,5	27,4	27,1	27,2	27,1	27,1
180	27,1	27,0	27,2	27,0	27,3	27,1	26,9
190	13,0	12,8	12,9	12,8	12,6	13,1	13,2
200	2,1	2,0	2,2	2,3	2,2	2,0	2,0
210	1,1	1,2	1,0	1,2	1,1	1,0	1,1
220	0,2	0,3	0,1	0,3	0,4	0,3	0,1
230	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2
240	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1
250	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0
260	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
270	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
280	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
290	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
300	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla 4.2. DTP laca laboratorio en el tiempo.

Gráficamente,

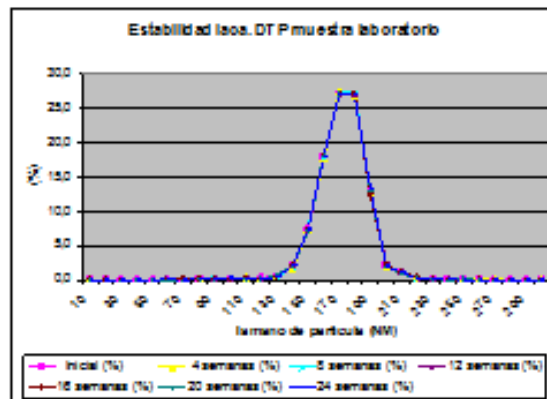


Figura 4.12. Gráfica de los valores de tabla 4.2

Por los valores obtenidos y la representación gráfica, se aprecia muy claramente que la laca en sí misma es estable.

4. Resultados y Discusión

DTP Lote 2000 kg							
Tamaño de partícula (nm)	Inicial (%)	4 semanas (%)	8 semanas (%)	12 semanas (%)	16 semanas (%)	20 semanas (%)	24 semanas (%)
10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
40	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
50	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
70	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
80	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
90	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
100	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
110	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
120	0,3	0,2	0,3	0,4	0,3	0,2	0,1
130	0,4	0,4	0,3	0,2	0,5	0,2	0,3
140	2,1	2,3	2,3	2,1	2,2	2,4	2,1
150	7,1	7,0	7,3	7,1	7,0	7,2	7,0
160	18,2	18,5	18,3	18,5	18,6	18,5	18,0
170	27,1	27,2	27,0	27,1	27,0	27,2	27,4
180	27,0	26,9	26,9	27,1	26,9	26,8	27,1
190	13,1	13,2	13,1	13,0	13,1	13,3	13,4
200	2,3	2,4	2,6	2,4	2,1	2,3	2,4
210	1,3	1,1	1,0	1,2	1,3	1,0	1,2
220	0,4	0,2	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2
230	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
240	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
250	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
260	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1
270	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
280	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
290	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
300	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla 4.3. DTP laca lote de 2T en el tiempo.

Gráficamente,

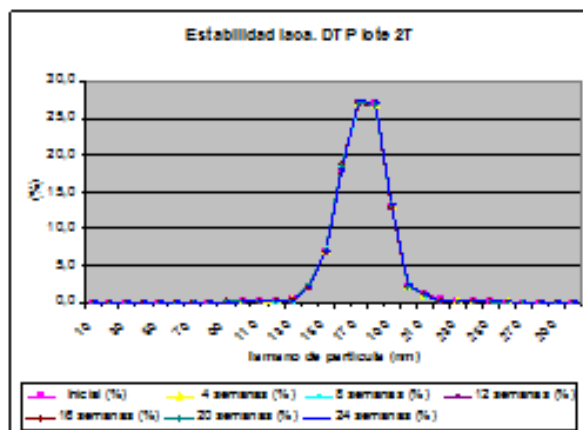


Figura 4.13. Gráfica de los valores de tabla 4.3

4. Resultados y Discusión

DTP Lote 5000 kg							
Tamaño de partícula	Inicial	4 semanas	8 semanas	12 semanas	16 semanas	20 semanas	24 semanas
(nm)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
40	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
50	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
70	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
80	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,2	0,0
90	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
100	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
110	0,1	0,3	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1
120	0,6	0,4	0,2	0,4	0,6	0,5	0,7
130	1,3	1,3	1,4	1,5	1,2	1,4	1,2
140	2,9	2,7	2,8	2,6	2,7	2,6	2,8
150	6,6	6,7	6,8	6,9	6,8	6,9	6,8
160	17,1	17,0	17,2	17,3	17,0	17,2	17,3
170	26,1	26,3	26,1	26,0	26,2	26,3	26,3
180	24,9	24,7	24,6	24,5	24,8	24,6	24,7
190	13,7	13,6	13,8	13,9	13,6	13,8	13,6
200	3,3	3,1	3,3	3,3	3,0	3,2	3,4
210	2,4	2,5	2,3	2,1	2,3	2,2	2,4
220	0,6	0,8	0,6	0,7	0,6	0,5	0,3
230	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,2
240	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,0	0,1
250	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0
260	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0
270	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
280	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
290	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
300	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla 4.4. DTP laca lote de 5T en el tiempo.

Gráficamente,

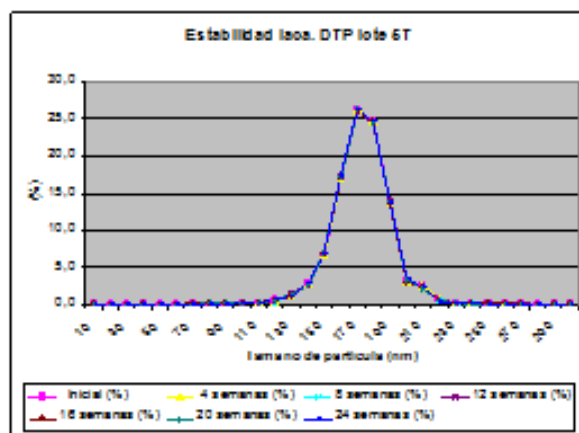


Figura 4.14. Gráfica de los valores de tabla 4.4

DTP Lote 30000 kg

Tamaño de partícula	Inicial	4 semanas	8 semanas	12 semanas	16 semanas	20 semanas	24 semanas
(nm)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
40	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
50	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
60	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
70	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,2	0,0
80	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
90	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
100	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,4
110	0,4	0,6	0,5	0,5	0,3	0,5	0,4
120	1,1	1,0	1,2	1,3	1,2	1,2	1,0
130	1,8	1,9	1,7	1,8	1,9	1,7	1,8
140	3,2	3,1	3,3	3,1	3,1	3,3	3,2
150	6,9	6,7	6,6	6,8	6,7	6,6	6,8
160	15,7	15,6	15,8	15,6	15,5	15,8	15,6
170	24,6	24,7	24,6	24,8	24,7	24,8	24,7
180	23,3	23,4	23,5	23,6	23,4	23,2	23,4
190	11,4	11,4	11,2	11,1	11,3	11,4	11,6
200	4,2	4,1	4,0	4,1	4,0	3,9	4,1
210	3,1	3,5	3,3	3,2	3,3	3,2	3,0
220	1,8	1,5	1,6	1,5	1,7	1,6	1,7
230	1,1	1,0	1,1	1,2	1,3	1,2	1,2
240	0,6	0,5	0,5	0,3	0,3	0,4	0,5
250	0,3	0,4	0,5	0,4	0,2	0,3	0,2
260	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,0
270	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
280	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
290	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
300	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla 4.5 DTP laca lote de 30T en el tiempo.

Gráficamente,

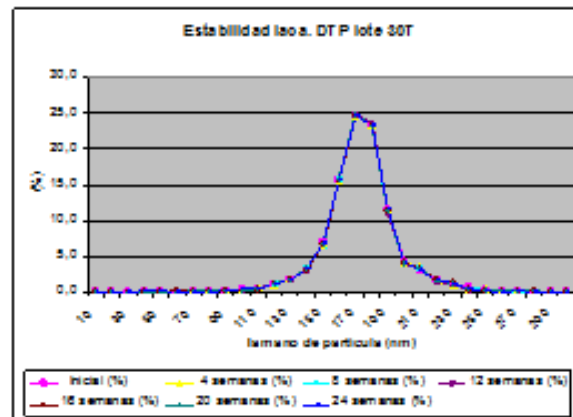


Figura 4.15 Gráfica de los valores de tabla 4.5.

Estabilidad del baño. [133], [130]

Se forman baños con cada una de las muestras de laca nueva desarrollada, con la siguiente composición (RL/P = 4.0):

Las composiciones de los baños standard (R L/P = 3) y con la laca de nuevo desarrollo (R L/P = 4) son las siguientes (ver Anexo 2):

34,7g de Laca standard
11,6 g de Pasta
53 7 g de Agua desionizada

34,2 g Laca (producto nuevo)
8,6 g Pasta
57,2 g Agua desiuonizada

Se ha ajustado el extracto seco de ambos baños a un 19%.

Todos los baños se mantienen en agitación a 100 r.p.m. y a temperatura ambiente (25°C). Cada 4 semanas durante 6 meses se comprueba la estabilidad en los aspectos siguientes:

Pérdida de finura.

Se denomina *finura* al tamaño máximo de las partículas sólidas de un determinado producto. Esta variable se mide mediante la *regleta de finura* que se muestra en la figura 4.16. El valor se convierte en μm .

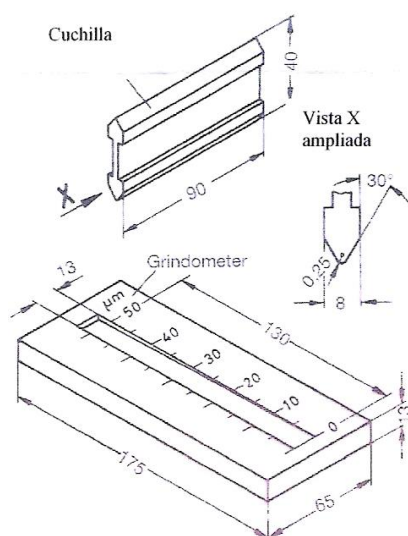


Figura 4.16 Regleta de finura

Este equipo consta de dos partes metálicas. Una, la base, es una superficie metálica en el que se han realizado dos acanaladuras paralelas en cuña de profundidad variable y controlada. La otra pieza es una especie de aplicador, que se utilizará para repartir la muestra de pintura a lo largo de las acanaladuras.

La parte de la pasta que interviene en la composición del baño de cataforesis incorpora partículas sólidas – pigmentos, cargas y catalizador – que deben ser molidas hasta un determinado grado, típicamente 10 – 12 μm . Este parámetro se mide mediante el aparato mencionado y según el procedimiento indicado a continuación.

En este procedimiento, se toma una pequeña cantidad del producto a comprobar del tanque o recipiente y se coloca sobre la base de la regleta de finura. Mediante el aplicador se extiende por las dos acanaladuras desde la zona de mayor profundidad de la acanaladura hasta la de menor profundidad. En la zona correspondiente al tamaño máximo de las partículas sólidas presentes en el producto se podrán observar granos y partículas. Dado que la regleta de finura lleva marcadas

las profundidades de las acanaladuras, se puede medir directamente el tamaño máximo de los aglomerados en la zona donde se observan los granos.

Cada 4 semanas se procede a medir la finura de las muestras de los baños preparados con las diferentes lacas, tomándose muestras de cada uno de ellos.

A continuación – tabla 4.6 - se muestran los valores de la finura determinados a lo largo del tiempo de ensayo. Nuevamente se comprueba la estabilidad adecuada de los baños ensayados.

ESTABILIDAD: FINURA BAÑOS (μm)

Tiempo	Producto Standard	Baño con laca laboratorio	Baño con laca de producción		
	R L/P = 3.0	Composición ya fijada R L/P = 4.0	lote de 2 T R L/P = 4.0	lote de 5 T R L/P = 4.0	lote de 30 T R L/P = 4.0
Inicial	12	11	12	11	11
4 semanas	12	12	12	11	12
8 semanas	11	11	11	11	11
12 semanas	12	11	11	11	11
16 semanas	12	11	12	12	11
20 semanas	11	12	12	12	12
24 semanas	12	11	11	11	12

Tabla 4.6. Estabilidad finura de baño

Estabilidad en aplicación. [112], [113], [114], [122]

Aspecto superficial

Efecto “L”

Ambos conceptos se evalúan conjuntamente sobre probetas aplicadas en los distintos momentos con los diferentes baños durante los 6 meses de duración del ensayo.

La aplicación se realiza en las mismas condiciones en todos los casos:

- Temperatura baño = 32°C
- Tensión aplicada = 220 V
- Tiempo de electrodeposición = 120”

El secado en todos los casos es de 15 minutos a 175°C, temperatura objeto.

Los espesores secos obtenidos son de 20 +- 1 μm .

El aspecto superficial consiste en evaluar visualmente la calidad de la superficie dando una valoración de apto o no apto. En los ensayos de laboratorio, todas las probetas se aplican en posición vertical. Sin embargo, las carrocerías de los vehículos constan de partes verticales y horizontales, siendo estas últimas más susceptibles de mostrar problemas superficiales como suciedad, pequeños granos, etc. El ensayo del Efecto “L” intenta simular esta situación.

Para ello, se dobla la probeta por la mitad formando un ángulo de 90°, de manera que, durante la aplicación, también exista una superficie horizontal. La evaluación se realiza también visualmente con valoraciones de apto y no apto.

La tabla 4.7 siguiente muestra los resultados obtenidos en las aplicaciones realizadas con los baños cada 4 semanas.

ESTABILIDAD: ASPECTO Y EFECTO "L" BAÑOS (µm)

Tiempo	Producto Standard		Baño con laca laboratorio Composición ya fijada		Baño con laca lote de 2 T		Baño con laca lote de 5 T		Baño con laca lote de 30 T	
	R L/P = 3.0		R L/P = 4.0		R L/P = 4.0		R L/P = 4.0		R L/P = 4.0	
	Aspecto	Efecto " L "	Aspecto	Efecto " L "	Aspecto	Efecto " L "	Aspecto	Efecto " L "	Aspecto	Efecto " L "
Inicial	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto
4 semanas	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto
8 semanas	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto
12 semanas	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto
16 semanas	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto
20 semanas	apto	no apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto
24 semanas	no apto	no apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto	apto

Tabla 4.7. Estabilidad baños. Aspecto y Efecto " L "

También es este caso se aprecia que la estabilidad de los baños con la laca del presente desarrollo es buena. Teniendo en cuenta los resultados a las 20 y 24 semanas obtenidos con el producto Standard, se puede decir, que, incluso, es mejor.

Finalizados los ensayos de estabilidad, se concluye que los resultados son correctos en todos los casos.

4.10.2 Valoración económica [138]

Se ha mencionado anteriormente, que el 40% de los problemas en pinturas `proviene de una estabilidad insuficiente.

Teniendo una componente económica muy importante, la valoración económica es compleja, ya que las implicaciones económicas pueden ser de muchos tipos.

Todo problema que genere la pintura, tanto dentro como fuera de la fábrica, exige un tratamiento y toma de decisión por parte del laboratorio correspondiente. El tratamiento de cada problema consta de una serie de acciones ineludibles:

- Recoger información sobre el problema planteado.
- Entender y comprender bien el problema.
- Establecer y llevar a cabo un plan de ensayos.
- Revisión de los resultados obtenidos.
- Establecer medidas para que no vuelva a ocurrir.
- Decisión sobre la cantidad restante del producto causante del problema.
- Actuación sobre la cantidad restante del producto causante del problema.
- Cumplimentar la documentación asociada.

Cada uno de los pasos anteriores implica un tiempo del personal y un consumo de materiales y productos; es decir, todos los pasos anteriores llevan asociado un coste económico, pero que no se puede evaluar, dado que la casuística es demasiado amplia. Como estimación, se puede decir que un laboratorio de pinturas dedica, aproximadamente, un 50% de su tiempo y personal a resolver problemas, lo que supone un 20% de su tiempo y recursos a los problemas de estabilidad insuficiente.

4.10.3 Implicaciones ecológicas [64]

Los impactos en el medio ambiente de los productos con problemas de estabilidad son varios. Desde la necesidad de destruir las cantidades remanentes del producto causante del problema, con la consiguiente emisión de elementos nocivos a la atmósfera, hasta la necesidad de tener que reponer el material defectuoso.

4.11 Resumen de las valoraciones económicas, ecológicas y de impacto en la producción

4.11.1 Resumen de las valoraciones económicas

- i. **4,6 millones de € anuales** en gas natural por no tener que ponerlos en funcionamiento, debido a la reducción del contenido en VOC.
Nota: estos son cálculos para una instalación tipo que fabrique unos 1800 vehículos/día)
- ii. **4,8 – 5,4 millones de € anuales** debidos a la reducción del coste de materias primas.
- iii. **0,8 – 1,3 millones de € anuales** por el menor tiempo de proceso → menor coste de producción, debido a la eliminación de la etapa de “stripping”, a su vez debida a la reducción del contenido en VOC.
- iv. **20000 – 46000€ anuales** por la no generación – y el correspondiente tratamiento - de los residuos del “stripping”.

No se ha considerado el muy importante impacto de una no estabilidad en el producto, ya que es muy difícil de estimar.

4.11.2 Resumen de los impactos ecológicos

- i. **No emisión de 29000 T anuales de CO₂**; ya no se deben poner en funcionamiento los incineradores, debido a la reducción del contenido en VOC.
- ii. **Eliminación** de un producto altamente tóxico como el TDI.
- iii. **No generación de 500 – 1000 T de residuos** – y su correspondiente tratamiento – por la eliminación de la etapa del “stripping”.
- iv. **Reducción del consumo (-6,4%)** de producto por reducción de la densidad de película seca.
- v. **Reducción del consumo (-10%)** de producto debido al incremento del contenido en sólidos.

4.11.3 Resumen de los impactos en rendimiento productivo

- i. + **6,4% de incremento de capacidad de producción** debido a la reducción de la densidad de película seca.
- ii. + **8 – 10 % de incremento de capacidad de producción** debido al incremento del contenido en sólidos
- iii. + **25 - 29% de incremento de capacidad de producción** debido a la reducción del tiempo de proceso por la eliminación de la etapa de “stripping”.

Como consecuencia de todos los resultados positivos obtenidos, el producto desarrollado tiene una composición establecida y, tras su fabricación a escala industrial con un tamaño de lote máximo, el producto desarrollado existe realmente y es apto para su introducción en el mercado.

5. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El trabajo que se expone en esta Memoria ha conducido a las siguientes conclusiones:

1.) La reducción del EEW (Epoxy-Equivalent-Weight) final del polímero epoxi base:

1.1 Posibilita la reducción del contenido en VOC durante la fase de polimerización del 10% al 1%. Los cálculos indican que esta reducción lograda no hace necesaria la puesta en marcha de las instalaciones de incineración para cumplir la legislación vigente sobre emisiones a la atmósfera. Este punto implica la no emisión de, aproximadamente, 29000 T de CO₂ al año por parte de una instalación tipo.

1.2 Consigue un incremento del contenido en sólidos en el nuevo producto del 8 - 10%.

1.3 Acorta sensiblemente el tiempo de proceso al no ser necesaria la fase de “Stripping” o de extracción de disolvente a baja presión. La reducción del tiempo de proceso es del 25 – 29%. La supresión de este paso también implica la no generación de 500 – 1000 T de residuos anualmente, y la correspondiente necesidad de tratamiento adecuado.

1.4 Reduce la necesidad de catalización, pudiendo pasar de una relación Laca/Pasta de 3 a 4, lo que conlleva una reducción de la densidad de película seca y, por consiguiente, un aumento del rendimiento del nuevo producto de más del 6%.

2.) Sustitución de un componente altamente tóxico

2.1 El Toluen-diisocianato de muy alta toxicidad se sustituye por Metil-difenil-diisocianato, sin merma de las propiedades del producto final.

2.2 La adecuada selección realizada de los agentes bloqueantes del nuevo isocianato reducen adicionalmente el contenido en VOC.

2.3 Esta cuidadosa selección minimiza la pérdida en horno del nuevo producto, lo que conlleva un mayor rendimiento del nuevo producto.

3.) Comportamiento.

Los ensayos realizados - físicos, químicos y de estabilidad - confirman el comportamiento plenamente satisfactorio del nuevo producto.

4.) Ventajas económicas

4.1 Ahorro de 4,6 millones de € anuales para una instalación tipo (produciendo 1800 vehículos diarios) en gas natural por no necesitar poner en funcionamiento los equipos de incineración, debido a la reducción del contenido en VOC.

4.2 Ahorro de 4,8 – 5,4 millones de € anuales debidos a la reducción del coste de materias primas.

4.3 Ahorro de 0,8 – 1,3 millones de € anuales por el menor tiempo de proceso, lo que supone un menor coste de producción, por a la eliminación de la etapa de “stripping”, a su vez debida a la reducción del contenido en VOC

4.4 Ahorro de 20000 – 46000€ anuales por la no generación – y el correspondiente tratamiento - de los residuos del “stripping”.

A modo de resumen, se puede decir, que el producto nuevo, cuyo desarrollo se ha descrito en este trabajo, ha cubierto los objetivos planteados y presenta unas ventajas técnicas, medioambientales y económicas muy importantes.

6. TENDENCIAS FUTURAS

Los futuros avances de la evolución tecnológica, también en la fabricación de pinturas, tendrán que tener en cuenta:

- Cumplimiento de la legislación.
- Reducción de costes.
- Aumento de prestaciones.
- Sostenibilidad

Cumplimiento de la legislación

En lo que se refiere a las futuras normativas legales, aún son desconocidas, pero es previsible su desarrollo, a saber, menores emisiones a la atmósfera y restricción en la utilización de ciertos productos químicos.

Según se vayan promulgando las nuevas normativas legales, la industria de pinturas – y el resto de industria, también – tendrán que cumplirlas.

La legislación actual establece como límite actualmente un valor de: 75 mg C orgánico/ Nm³ aire emitido.

El presente desarrollo consigue que el valor de VOC sea de máximo 40 mg C orgánico /Nm³ de aire emitido (ver Anexo 4) para las instalaciones de un fabricante de automóviles. Es decir, esta tecnología desarrollada permite que la legislación evolucione a valores de emisiones sensiblemente más bajos, sin necesidad de poner en marcha la instalación de incineración.

Las futuras normativas limitando o prohibiendo la utilización de ciertos compuestos químicos – los compuestos clasificados C.M.R. (CMR son aquellas sustancias clasificadas como cancerígenas – mutagénicas – tóxicas para la reproducción) – no suponen un gran problema hoy día a algunas empresas del ramo, ya que su normativa interna es mucho más restrictiva que cualquier normativa legal existente.

Los Departamentos de Seguridad e Higiene de las empresas, tanto en España como en el resto de Europa, están permanentemente en contacto con las instituciones oficiales para coordinar las actividades. De estas actividades continuamente se están catalogando nuevas sustancias como CMR, obligando a los laboratorios a trabajar para su eliminación de las formulaciones.

Reducción de costes

La reducción de costes es un objetivo continuo. Sea una reducción del coste de materia prima o del coste de producción, siempre es un objetivo que se encuentra encima de la mesa del laboratorio y la producción.

Sistemática y continuamente se están evaluando en los laboratorios materias primas procedentes de nuevos proveedores y nuevas materias primas, intentando conseguir un menor coste o una mayor independencia de proveedores mayoritarios.

Otra vía de investigación actual consiste en eliminar la fase de determinación del EEW_{final} [76]. Se pretende conseguir una reacción química que se detenga ella misma, sin necesidad de tener que adicionar en un momento dado, y rápidamente, el isocianato bloqueado para enfriar y detener la reacción.

El camino que se está investigando es el de otro tipo de catalizadores que dé lugar a polímeros más lineales, de menor viscosidad, de manera que no haya peligro de manejo del polímero al final de la reacción. En este sentido, el catalizador actual facilita la reacción entre los grupos epoxi y cualquier grupo $-OH$, sea primario o secundario, de manera que se obtienen polímeros ramificados.

Por el contrario, con los nuevos catalizadores que se están estudiando, se pretende que sean más selectivos y que reacciones, preferentemente, con los grupos $-OH$ primarios. De esta manera se obtendrán polímeros lineales menos ramificados, cuya viscosidad, una vez agotada la reacción, sea físicamente manejable en las instalaciones de producción. Según el mecanismo de reacción mostrado en el capítulo 3, el primer paso consiste en el ataque nucleófilo a un grupo $-OH$ cualquiera. Por lo tanto, el nuevo catalizador debe poder distinguir entre grupos $-OH$ primarios y secundarios, mediante la introducción de algún componente que proporcione impedimento estérico.

Aumento de prestaciones

El aumento de prestaciones también es una problemática sometida a continua revisión y mejora:

- Protección anticorrosiva.
- Protección en los bordes.
- Reducción de voltajes de aplicación.
- Resistencia a la radiación UV.
- Resistencia al gravillonado (golpeo de piedra).
- Reducción de la temperatura de secado.
- Etc.

Estos aspectos se están estudiando de manera sistemática en todos los laboratorios. Como dato se puede indicar que no hace muchos años, la garantía anticorrosiva de un vehículo se daba típicamente por 5 años; hoy las garantías de 10 – 15 años son comunes y hay marcas que la dan por toda la vida útil del vehículo. Este incremento es consecuencia directa de la mejora de las propiedades de la pintura y de la calidad del acero utilizado.

Otro aspecto en el que se está trabajando con fuerza es el de la reducción de la temperatura de secado. La razón, aparte del ahorro de combustible para el horno, está en que cada vez los vehículos llevan más elementos de plástico. Y cada vez más frecuentemente, estos componentes

plásticos se fijan a la carrocería durante el proceso de conformación de la propia carrocería, es decir, antes de su pintado. Continuamente se desarrollan materiales plásticos que pueden soportar temperaturas mayores, pero aún no soportan 175°C. Por esta razón, se están desarrollando sistemas de pintado por cataforesis que reticulen a menor temperatura. En estos momentos los últimos desarrollos a nivel de laboratorio consiguen una reticulación a 150°C. La desventaja actual es el precio de dichas pinturas, aún fuera de las posibilidades del mercado industrial.

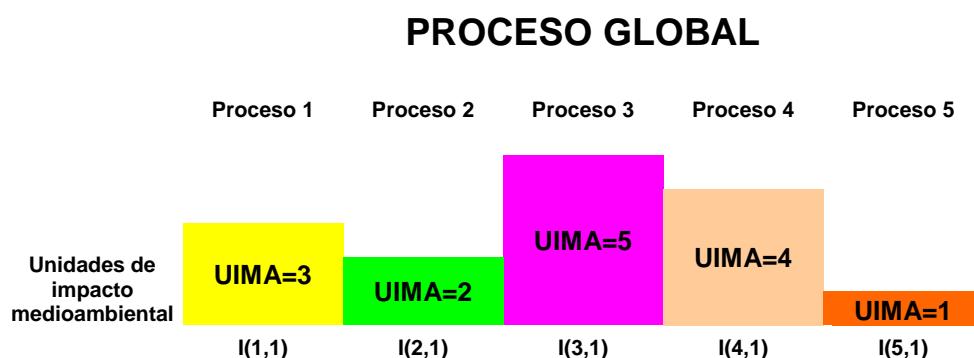
Dentro del aumento de prestaciones se encuentra la necesidad de reducir la pérdida en horno. Recordando, con la laca desarrollada en este trabajo la pérdida en horno se establece entre 14.5 y 16%. Es decir, esta cantidad de la película húmeda, una vez evaporado el disolvente más el agua, se pierde en el proceso de secado. Los componentes que constituyen la pérdida en horno son los agentes bloqueantes del isocianato, que a la temperatura de desbloqueo se liberan en el horno y se emiten a través de la chimenea.

Las investigaciones en curso pasan por establecer nuevos agentes de bloqueo de menor peso molecular, pero que cumplan con una temperatura de desbloqueo adecuada. En este sentido, parece que hay que apartarse de los glicoles, ya que estos, a medida que disminuye su peso molecular, no cumplen con la temperatura de desbloqueo alta necesaria.

Sostenibilidad

No se puede finalizar el capítulo de tendencias futuras sin hacer mención a la Sostenibilidad. Constituye un concepto tan manido como distorsionado y, probablemente, mal entendido. O, por lo menos, mencionado y aplicado en un contexto demasiado limitado. La sostenibilidad es un proceso global; es el final de un camino. Pero no lo son sus pasos intermedios.

A continuación, a modo de ilustrativo, un proceso cualquiera – el nº 1 – que está constituido por 5 subprocesos, $I(k,1)$, con $K = 1$ a 5. Cada uno de esos procesos genera un determinado número de unas unidades, libremente denominadas “Unidades de Impacto Medioambiental” (UIMA).

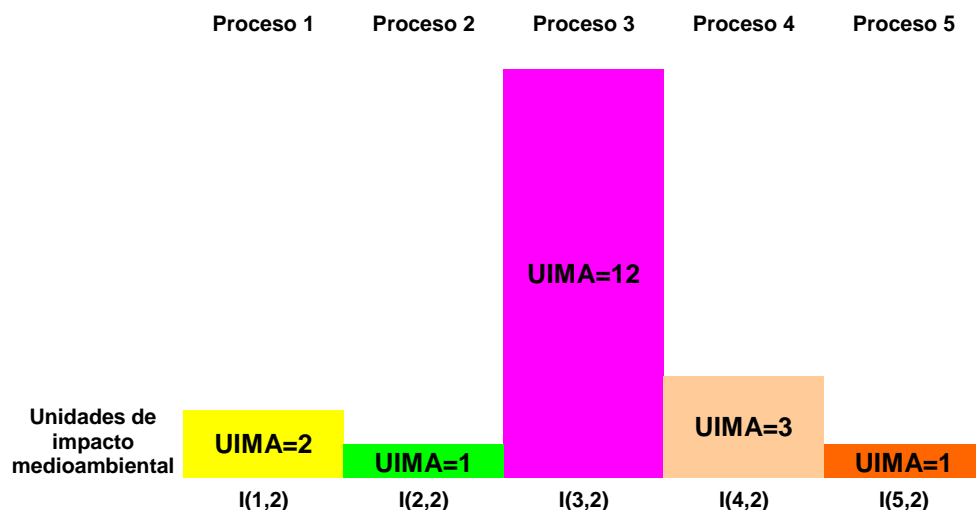


Para este proceso, el impacto medioambiental global sería de 15 unidades.

$$UIMA(total)_1 = \sum_{K=1}^5 UIMA(k,1) = 15$$

Ahora, cada unidad por separado comienza a optimizar su proceso para reducir su impacto medioambiental, dando lugar a un nuevo proceso – proceso 2 –:

PROCESO GLOBAL "más sostenible"



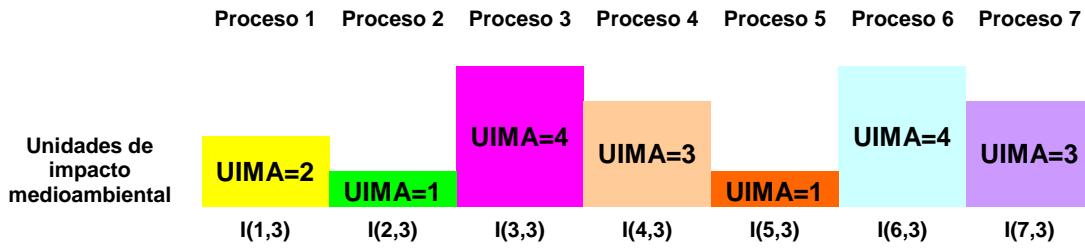
Comparando $I(k,1)$ con los correspondientes $I(k,2)$, cada uno de los subprocesos – excepto uno – ha mejorado su impacto. Podría considerarse que el proceso es, por tanto, más sostenible. Sin embargo, la reducción individualizada de un impacto puede desembocar en que uno o varios de los sub-procesos restantes se vean obligados a incrementar su impacto. Es este el caso del sub-proceso 3. El global implica:

$$UIMA(total)_2 = \sum_{K=1}^5 UIMA(k,2) = 19$$

Es decir, aunque individualmente un subproceso sea más sostenible, resulta que el proceso global, del que forma parte, es mucho menos sostenible.

Otro ejemplo de la necesidad de visión global para determinar la sostenibilidad real de un proceso, la ilustra el siguiente ejemplo, proceso 3:

PROCESO GLOBAL "más sostenible"



En este caso, todos los 5 subprocesos iniciales han reducido su impacto medioambiental. Sin embargo, estas mejoras han resultado en la necesidad de incorporar nuevos procesos, a su vez, con impactos medioambientales. El resultado global del nuevo proceso es menos sostenible que el inicial:

$$UIMA(total)_3 = \sum_{K=1}^7 UIMA(k,3) = 18$$

7. ANEXOS

ANEXO 1

CÁLCULOS DE LA COMPOSICIÓN

En el presente anexo se van a presentar los cálculos implicados en la fase de desarrollo de la composición, que incluyen aquellos que afectan a:

- Polimerización de la resina epoxi
- Reacción con aminas
- Neutralización parcial
- Agentes bloqueantes: cálculo inicial y re - cálculo
- Mezcla de agentes bloqueantes.

Datos de partida necesarios:

Pesos equivalentes y pesos moleculares		
	Peso equivalente	Peso molecular
	(g/eq)	(g/mol)
Epoxi	186	380
Fenol	94	94
Bisfenol - A	114	228
DEA	105	105
MEOLA	75	75
DMAPA	51	102
Ácido acético	60	60
Ácido Láctico	90	90
Ácido fórmico	46	46
MDI	125 (1)	250 (1)
TDI	87	174
n-Butanol	74	74
Iso-Butanol	74	74
Propanol	60	60
Iso-Propanol	60	60
Butilglicol	118	118
Propilglicol	104	104
Butildiglicol	162	162
Butoxipropanol	132	132
Fenoxipropanol	152	152

Tabla 1. Datos de partida.

Nota (1): El MDI industrial presenta un peso equivalente de 132 g/eq.

Independientemente del valor teórico de esta lista, se utilizará en todos los cálculos este valor de 132 g/eq

La razón para esta diferencia se encuentra en la procedencia industrial del isocianato, que incorpora una fracción de compuestos poliméricos del mismo

CÁLCULOS PARA LA FASE DE POLIMERIZACIÓN DE LA RESINA EPOXI

Para iniciar los cálculos se utilizan las siguientes relaciones:

- Relación nº equivalentes epoxi / nº equivalentes (-OH) = 1,35 / 1
- Relación nº equivalentes dialcohol / nº equivalentes monoalcohol = 2,3 / 1

La segunda relación se mantiene constante en el desarrollo actual con objeto de mantener el tipo de polímero a sintetizar.

En estas condiciones los cálculos son los siguientes:

- **nº equivalentes (OH):**

nº equivalentes dialcohol: 2,3

nº equivalentes monoalcohol: 1,0

TOTAL, nº equivalentes (OH) = 3,3

- **nº equivalentes epoxi:**

nº equivalentes epoxi = $1,35 \times \text{nº equivalentes (OH)} = 4,46$

- **Composición en peso:**

Siguiendo la ecuación general:

$$P_A = n_{eq(A)} * P_{eq(A)} \quad (\text{Ec.1})$$

Donde: P_A es el peso del componente "A"

$n_{eq(A)}$ es el nº de equivalentes del componente "A"

$P_{eq(A)}$ es el peso equivalente del componente "A"

Calculando:

Peso dialcohol (Bisfenol-A) = $2,3 \times 114 \text{ g/eq} = 262,2 \text{ g}$

Peso monoalcohol (Fenol) = $1 \times 94 \text{ g/eq} = 94,0 \text{ g}$

Peso epoxi = $4,46 \times 186 \text{ g/eq} = 830,0 \text{ g}$

TOTAL peso = 1186,2 g

- **Composición: para 100 g para 25 g**

Peso Bisfenol-A 22,1 g 5,5 g

Peso Fenol 7,9 g 2,0 g

Peso epoxi 70,0 g 17,5 g

Se realiza el cálculo para 25g de fase de polimerización, ya que, según la experiencia, esta fase constituye aproximadamente un 25% de la fórmula total.

- **Composición en nº equivalentes para la composición de 25 g:**

Utilizando Ec. 1:

Nº equivalentes Bisfenol-A = $5,5 \text{ g} / 114 \text{ g/eq} = 0,04825$

Nº equivalentes Fenol = $2,0 \text{ g} / 94 \text{ g/eq} = 0,02128$

Nº equivalentes epoxi = $17,5 \text{ g} / 186 \text{ g/eq} = 0,09409$

- **nº equivalentes epoxi finales sin reaccionar:**

Suponiendo la reacción hasta agotar los grupos (OH) disponibles, y, suponiendo que los grupos (OH) van a reaccionar con los grupos epoxi, quedarán al final 0,02456 equivalentes epoxi sin reaccionar.

- **Peso de epoxi sin reaccionar:**

Mediante la Ec. 1:

$$\text{Peso epoxi sin reaccionar} = 0,02456 \text{ eq} \times 186 \text{ g/eq} = 4,57 \text{ g}$$

- **EEW inicial teórico:**

Utilizando la expresión general:

$$EEW_i = \frac{P_{eq(epoxi)} * 100}{\%_{epoxi(i)}} \quad (\text{Ec. 2})$$

se obtiene el valor inicial: $EEW_i = 186 \text{ g/eq} / 70,0 \% = 265,7 \text{ g/eq}$

- **EEW final teórico:**

Mediante la expresión:

$$EEW_f * n_{eq(epoxi)f} = EEW_i * n_{eq(epoxi)i} \quad (\text{Ec. 3})$$

Es muy importante tener en cuenta que el n° de equivalentes epoxi finales son los que no han reaccionado. Despejando:

$$EEW_f = 265,7 \text{ g/eq} \times 0,09409 \text{ eqs} / 0,02456 \text{ eqs} = 1017 \text{ g/eq}.$$

Conociendo los valores de EEW finales a alcanzar en la serie de ensayos, se pueden calcular para cada caso el n° equivalentes epoxi que van a quedar sin reaccionar. Estos valores serán de importancia en la siguiente fase del desarrollo, en la que se analizará la reacción con aminas.

Aplicando la Ec. 3, y teniendo en cuenta los EEW a alcanzar en esa fase de ensayo de 500 - 600 - 700 - 800 - 900 g/eq, se calcula en n° de equivalentes epoxi sin reaccionar para cada EEW_f en cuestión:

Composición inicial (en 25 g) :

n° equivalentes Bisfenol-A: 0,04825

n° equivalentes Fenol: 0,02128

n° equivalentes epoxi: 0,09409

EEW final (g/eq)	n° eq epoxi finales sin reaccionar
500	0,05
600	0,04167
700	0,03571
800	0,03125
900	0,02778

Tabla 2 Composición inicial y n° equivalentes epoxi finales sin reaccionar

CÁLCULOS PARA LA FASE DE REACCIÓN CON LAS AMINAS

Según se indica en el capítulo 3.1.2, el número de equivalentes de amina a adicionar deberá ser igual al número de equivalentes epoxi sin reaccionar (ver tabla 2 de este mismo anexo).

Teniendo en cuenta los pesos equivalentes de las aminas (tabla 1 de este anexo) y, aplicando la Ec. 1, también de este anexo, se obtienen los datos siguientes en la tabla 3. Son los pesos de cada amina a adicionar en función del tipo de amina y del EEW_f seleccionado.

CANTIDADES DE AMINA SEGÚN EEW_f FINAL Y SEGÚN TIPO DE AMINA

P eq. Metiletanolamina:	75 g/eq
P eq. Dietanolamina:	105 g/eq
P eq. Dimetilaminopropilamina:	51 g/eq

EEW final (g/eq)	nº eq amina a añadir	Peso de cada amina (g)		
		metiletanolamina	dietanolamina	dimetil- aminopropilamina
500	0,05	3,75	5,25	2,55
600	0,04167	3,13	4,38	2,13
700	0,03571	2,68	3,75	1,82
800	0,03125	2,34	3,28	1,59
900	0,02778	2,08	2,92	1,42

Tabla 3. Cantidades de amina según EEW_f y tipo de amina

A continuación, se presentan los cálculos para repartir las cantidades de amina a adicionar entre las dos, cada una con un peso equivalente diferente.

Para ello, primero se reparte el nº de equivalentes a adicionar mediante la expresión:

$$n_{eqs(DMAPA)} = \frac{n_{eqs(totales)}}{R_{DEA/DMAPA} + 1} \quad (\text{Ec. 4})$$

$$n_{eqs(DEA)} = n_{eqs(totales)} - n_{eqs(DMAPA)} \quad (\text{Ec. 5})$$

Siendo $R_{DEA/DMAPA}$ la relación de equivalentes entre ambas aminas

Una vez repartidos los equivalentes entre ambas aminas, el peso de cada una de ellas se calcula aplicando la Ec. 1. Los datos específicos calculados se encuentran en la tabla 3.25.

CÁLCULOS PARA LA FASE DE NEUTRALIZACIÓN PARCIAL

Según se indica en el capítulo 3.1.3, la reacción del ácido consiste en la protonación de los átomos de nitrógeno incorporados a la cadena polimérica en la fase de síntesis anterior.

Los pesos equivalentes de cada ácido se encuentran en la tabla 1 de este mismo anexo. Adicionalmente, el número de equivalentes de amina adicionados se han calculado y se encuentran en la tabla 3.25 del capítulo 3.

Por lo tanto, la manera de calcular la cantidad de ácido a adicionar en función del grado de neutralización se calcula aplicando:

$$n_{(eqs(\text{ácido}))} = g_{\text{neutralización}} * n_{eqs(\text{amina})} \quad (\text{Ec. 6})$$

Siendo $g_{\text{neutralización}}$ el grado de neutralización que se desea conseguir.

El peso de cada ácido se calcula aplicando la Ec-1 de este mismo anexo 1.

Los resultados de la aplicación de estos cálculos al presente desarrollo se encuentran en la tabla 3.28.

CÁLCULOS PARA EL ISOCIANATO

Se pretende que los grupos isocianato reaccionen con los grupos –OH secundarios del polímero epoxi creados en la misma reacción de polimerización según se abre el anillo oxirano. La apertura del anillo oxirano se produce según el mecanismo presentado en el capítulo 3.1.1.

En definitiva, el número de equivalentes de isocianato a adicionar será igual a la suma de equivalentes de mono y dialcohol, ya que son éstos los que provocan la apertura de dicho anillo oxirano. En el caso del presente desarrollo: 0.06953 equivalentes calculados sobre una cantidad de 25 g de polímero de epoxi. Mediante la Ec. 1 de este anexo se calcula el peso de isocianato implicado.

CÁLCULOS PARA LOS AGENTES BLOQUEANTES INDIVIDUALES

La mezcla isocianato – agentes bloqueantes se fija en una relación:

50 % isocianato
50 % agente bloqueante

Utilizando el valor del peso equivalente del isocianato, y utilizando la ec. 1, se obtienen el número de equivalentes de isocianato presentes en la mezcla mencionada. Análogamente se pueden calcular los equivalentes de cada uno de los agentes bloqueantes. Los datos calculados se muestran en la tabla 3.42. En ella también se observa, en unos casos, un exceso importante de agente bloqueante y, en otros un déficit del mismo.

Con objeto de igualar al máximo ambos valores, incluido un exceso de agente bloqueante del 2%:

$$n_{eqs(agentebloqueante)} = 1,02 * n_{eqs(isocianato)} \quad (\text{Ec. 7})$$

El peso de cada agente bloqueante se obtiene aplicando la ec. 1. Para 100 g de los pesos de isocianato y de agente bloqueante se obtienen los datos de la tabla 3.43.

CÁLCULOS PARA LA MEZCLA DE LOS AGENTES BLOQUEANTES

Se van repartir los equivalentes de los agentes bloqueantes entre BG y BDG, en diferentes relaciones.

Se parte de los equivalentes del BG calculados en la tabla 3.43, e incrementados en el 1,2% de exceso de la misma tabla. Conocido el n° de equivalentes a repartir, el reparto se realiza adaptando las ecuaciones 4 y 5 del presente anexo a los productos actuales:

$$n_{eqs(BDG)} = \frac{n_{eqs(totales)}}{R_{BG/BDG} + 1} \quad (\text{Ec. 8})$$

$$n_{eqs(BG)} = n_{eqs(totales)} - n_{eqs(BDG)} \quad (\text{Ec. 9})$$

Los pesos de cada agente bloqueante, aplicando de nuevo la Ec. 1

Los valores obtenidos se encuentran en la tabla 3.50.

ANEXO 2**CÁLCULOS BÁSICOS EN CATAFORESIS**

a.) Definiciones:

a.1) Relación Laca/Pasta, R (L/P)

Es el cociente de los pesos de Laca y Pasta con los que se realiza la mezcla de pintura:

$$R (L/P) = \text{Peso de Laca} / \text{Peso de Pasta}$$

a.2) Extracto seco

También llamado contenido en sólidos, constituye la parte no volátil de un producto, en unas condiciones de temperatura determinadas.

b.) Datos de partida:

Extracto seco de la Laca, % = ES (L)

Extracto seco de la Pasta, % = ES (P)

Densidad de la Laca, g/cm³ = D (L)

Densidad de la Pasta, g/cm³ = D (P)

Consumo de Pintura = C (Pi)

1er Cálculo:

CÁLCULO DEL EXTRACTO SECO Y LA DENSIDAD DE UNA MEZCLA DE LACA Y PASTA CON UNA R L/P DADA.

A esta mezcla de Laca + Pasta se la denomina PINTURA (Pi)

$$ES(Pi) = \frac{R(L/P) * ES(L) + ES(P)}{R(L/P) + 1} \quad (\text{Ec. 1})$$

$$D(Pi) = \frac{R(L/P) * D(L) + D(P)}{R(L/P) + 1} \quad (\text{Ec. 2})$$

2º Cálculo:

CÁLCULO DE LA DENSIDAD DE LOS SÓLIDOS DE UNA MEZCLA DE LACA Y PASTA CON UNA R L/P DADA.

A este parámetro también se le denomina densidad de película seca.

La densidad de los sólidos es un parámetro fundamental que determina el rendimiento de una pintura.

Al igual que cualquier densidad, sus unidades son g/cm^3 , que con las transformaciones de unidades oportunas se convierte en:

$$\text{g}/(\mu\text{m}\cdot\text{m}^2)$$

En esta última expresión aparecen los tres elementos esenciales para la evaluación teórica del rendimiento:

- “g” el peso de sólidos aplicado en
- 1 “ μm ” de espesor (es decir, por unidad de espesor seco de película)
- sobre una superficie de 1 “ m^2 ”

Por tanto, a menor valor de la densidad de los sólidos, mayor será la superficie que se pueda pintar al mismo espesor con la misma cantidad de sólidos de pintura.

El cálculo se realiza de la siguiente manera:

Paso nº 1: cálculo del extracto seco de la pintura, ES (Pi) (ver Ec. 1)

Paso nº 2: cálculo de la densidad de la pintura, D (Pi) (ver Ec. 2)

Paso nº 3: cálculo de valores intermedios

3.1 cálculo del volumen de 1000 g de pintura líquida, V(Pi)

$$V(\text{Pi}) = 1000 / D(\text{Pi})$$

3.2 cálculo del peso de sólidos en 1000 g de pintura, PS(Pi)

$$PS(\text{Pi}) = 1000 \times ES(\text{Pi})$$

3.3 cálculo del peso de volátiles en 1000 g de pintura, PV(Pi)

$$PV(\text{Pi}) = 1000 - PS(\text{Pi})$$

3.4 cálculo del volumen de los volátiles en 1000 g de pintura, VV(Pi)

$$VV(\text{Pi}) = PV(\text{Pi}) / DV(\text{Pi})$$

Dado que los volátiles son, fundamentalmente, agua, en este punto se aproxima que la densidad de los volátiles, $DV(\text{Pi}) \approx 1 \text{ g/cm}^3$.

3.5 cálculo del volumen de los sólidos en 1000 g de pintura, VS(Pi)

$$VS(\text{Pi}) = V(\text{Pi}) - VV(\text{Pi})$$

4º paso: cálculo de la densidad de los sólidos, DS(Pi):

$$DS(Pi) = PS(Pi) / VS(Pi) \quad (Ec. 3)$$

3er Cálculo:

CÁLCULO DE LOS CONSUMOS DE DISTINTAS PINTURAS

El consumo de pintura de suministro se ve influenciado por dos factores: la densidad de los sólidos y el extracto seco de los productos.

Consideraciones iniciales:

- 1.) Los únicos componentes que permanecen sobre las piezas pintadas después el proceso de secado son los sólidos (el extracto seco) de la pintura.
- 2.) En cualquier instalación, los sólidos consumidos deben ser igual a los sólidos repuestos periódicamente. En caso contrario, los parámetros del baño no se mantienen constantes.
- 3.) En estos cálculos se mantienen constantes tanto el espesor seco que se aplica, como la superficie pintada.

Datos iniciales necesarios: Consumo de pintura líquida, C (Pi)

Extracto seco de la pintura, ES (Pi)

Densidad sólidos de la pintura, DS (Pi)

Relación Laca / Pasta, R (L/P)

El cálculo comparativo entre dos pinturas implica conocer: R (L/P)₁ y C (Pi)₁,

Se calculan ES (Pi)₁ y DS (Pi)₁ según Ec. 1 y Ec. 3.

Se calcula el peso de sólidos que se consumen con la pintura 1 (Pi)₁, CS (Pi)₁:

$$CS (Pi)_1 = C (Pi)_1 \times (ES (Pi)_1) / 100 \quad (Ec. 4)$$

De manera análoga, con el valor para R (L/P)₂ de la pintura 2, ((Pi)₂) se calculan ES (Pi)₂ y DS (Pi)₂.

$$CS(Pi)_1 \times DS(Pi)_1 = VS(Pi)_1 \quad (Ec. 5)$$

Siendo VS(Pi) el volumen seco de pintura aplicada.

Suponiendo igual espesor y superficie pintada, es decir, igual volumen de pintura seca, se puede calcular el CS(Pi)₂ utilizando la misma Ec-5:

$$CS(Pi)_2 = VS(Pi)_1 \times DS(Pi)_2$$

Es decir, a menor densidad de sólidos de una pintura, menor será el consumo de sólidos de dicha pintura.

El consumo de la pintura 2 se calculará ahora utilizando la Ec-4:

$$C(Pi)_2 = (CS(Pi)_2 \times 100) / ES(Pi)_2$$

Dado que la pintura es mezcla de Laca y Pasta con una R (L/P) dada, la proporción de cada componente se calcula, siendo PL = peso de Laca y PP = peso de Pasta:

$$PP = C(Pi) / (R(L/P) + 1) \quad (\text{Ec. 6})$$

$$PL = C(Pi) - PP \quad (\text{Ec. 7})$$

4º Cálculo:

CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN DE UN BAÑO DE CATAFORESIS

Datos necesarios:

ES (L) = extracto seco Laca
 ES (P) = extracto seco Pasta
 ES (B) = extracto seco del baño (se fija)
 R (L/P) = relación Laca / Pasta

1er paso: cálculo del extracto seco de la pintura, ES (Pi) (ver Ec. 1)

2º paso: cálculo del % de pintura en el baño

$$\% \text{ de pintura} = 100 * ES(B) / ES(Pi) \quad (\text{Ec. 8})$$

3er paso: cálculo de las proporciones del baño

$$ADI = 100 - \% \text{ de pintura} \quad (\text{Ec. 9})$$

$$\% \text{ de Pasta} = \% \text{ de pintura} / (R(L/P) + 1) \quad (\text{Ec. 10})$$

$$\% \text{ de Laca} = \% \text{ de pintura} - \% \text{ Pasta} \quad (\text{Ec. 11})$$

ANEXO 3

APLICACIÓN DE LOS CÁLCULOS A UN CASO REAL

El caso real lo constituye una instalación tipo del sector de Automoción que consume:

- 2300 T anuales de pintura de cataforesis
- $R L/P = 3$
- $ES (L) = 33 \%$
- $ES (P) = 65 \%$

Las ecuaciones a las que se hace referencia se refieren a las presentadas en el Anexo 2.

Aplicación de los cálculos teóricos a un caso real

		Laca antigua		Laca nueva (presente desarrollo)	Pasta
Extracto seco (%)		33		39,2	65
Densidad (g/cm ³)				1,05	1,35
R (L/P)		3		3	4
Extracto seco pintura (%)	(Ver Ec. 1)	41		45,7	44,4
Densidad pintura líquida (g/cm ³)	(Ver Ec. 2)	1,125		1,125	1,11
Consumo de pintura sólida (T)	(Ver Ec. 4)	943		{1}	
Densidad de los sólidos (g/cm ³)	(Ver Ec. 3)	1,371		1,321	1,287
Volumen de pintura sólida aplicada (m ³) {2}	(Ver Ec. 5)	688		688	688
Consumo de pintura sólida (T)	(Ver Ec. 4)	943 {1}	(Ver Ec. 3)	908	885
Consumo de pintura de suministro (T)	(Ver Ec. 4)	2300		1988	1993
de Laca (T)	(Ver Ec. 7)	1725		1490	1594
de Pasta (T)	(Ver Ec. 6)	575		497	399
% de pintura en el baño (%)	(Ver Ec. 8)	46,3		41,6	42,8
Composición del baño (%)					
Agua desionizada (ADI) (%)	(Ver Ec. 9)	53,7		58,4	57,2
Pasta (%)	(Ver Ec. 10)	11,6		10,4	8,6
Laca (%)	(Ver Ec. 11)	34,7		31,2	34,2

{1}. En el caso de la situación de partida, el consumo de pintura sólida está dado por la ecuación 4

{2}. Continuando con la situación de partida, el volumen de pintura seca aplicada viene dado por la ecuación 5. Lo importante, es que este volumen se mantiene constante al cambiar de pintura, dado que se continuará aplicando el mismo espesor sobre la misma superficie.

Por esta razón, el consumo de pintura sólida para el nuevo desarrollo, parte del volumen de sólidos y el cálculo se realiza ahora a través de la ecuación 3

ANEXO 4.**CÁLCULO DE EMISIONES VOC**

El cálculo inicial para el caso de una instalación típica del sector del automóvil que consume 2300 T de pintura al año con una relación laca : pasta = 3 : 1 a tres turnos y trabajando 240 días al año, con los datos de partida que se muestran a continuación

• Horas de trabajo anuales (h):	n°h	5760
• Días laborables anuales (d):		240
• Consumo de pintura anual (T):	C (Pi)	2300
• Consumo de laca anual (T):	C(L)	1725
• Consumo de pasta anual (T):	C(PP)	575
• Contenido VOC en laca (%)		10
• Contenido agente bloqueante en laca (%)		10
• Contenido VOC de pasta (%)		2
• Contenido en VOC de la pintura (%):	VOC1(Pi)	15.5
• Consumo de disolvente orgánico anual (T):		20
• Contenido en VOC del disolvente (%):		100
• Contenido en Carbono orgánico de los VOC (%):		60 – 70
• Volumen de aire fresco aportado al horno (m³/h):	V aire	475000

se realiza de la siguiente manera pormenorizada:

1.) Cálculo % VOC Pintura (1)

$$VOC1(Pi) = \frac{R(L/P) * VOC(L) + VOC(PP)}{(R(L/P) + 1)}$$

2.) Cálculo T VOC de pintura (2)

$$VOC2 (Pi) (T) = (C (Pi) * VOC1 (Pi))/100$$

3.) Cálculo contenido total en C orgánico anual (3) en T

Dependiendo de la composición instantánea, el porcentaje de C orgánico en las emisiones oscila entre 60 y 70%, de manera que se obtendrán dos valores límite

$$C C \text{ org } (T) = (VOC2 (Pi) (T) + VOC (\text{disolvente})) * 0,6 \text{ o } 0,7$$

4.) Cálculo de emisiones C orgánico en kg/h

$$Em1 (C \text{ org/h}) = C C \text{ org } (T) * 1000 / n^{\circ}h$$

5.) Cálculo de emisiones de C orgánico por unidad de volumen de aire emitido (mg C org/Nm³ de aire emitido)

$$Em2 \text{ (mg C org /Nm}^3\text{)} = Em1 * 1000 / V \text{ aire}$$

Aplicando las ecuaciones anteriores, se obtienen los siguientes valores de las emisiones:

- Situación de partida

Situación de partida	R L/P =3		Criterio: todos los disolventes orgánicos son VOC				
	Consumo (T)	VOC (%)	VOC pintura (%)	Contenido en C orgánico del VOC (T)			
				Total VOC (T)	60%	70%	
Consumo anual de Laca	1725	20		356,5 (2)			
Consumo anual de Pasta	575	2	15,5 (1)	376,5	226 (3)	264 (3)	
Consumo anual disolvente (T)	20	100					
Emisiones (kg C org/h)					39,2 (4)	45,8 (4)	
Emisiones (mg C org/Nm3)					82,5 (5)	96,4 (5)	

- Para el producto desarrollado en diferentes casos.

En igualdad de condiciones que el de la situación de partida mostrada:

Producto desarrollado	R L/P =3		Criterio: todos los disolventes orgánicos son VOC				
	Consumo (T)	VOC (%)	VOC pintura (%)	Contenido en C orgánico del VOC (T)			
				Total VOC (T)	60%	70%	
Consumo anual de Laca	1725	11		201,5			
Consumo anual de Pasta	575	2	8,8 (1)	221,5	133 (3)	155 (3)	
Consumo anual disolvente (T)	20	100					
Emisiones (kg C org/h)					23,1 (4)	26,9 (4)	
Emisiones (mg C org/Nm3)					48,6 (5)	56,6 (5)	

Teniendo en cuenta el incremento de relación Laca – Pasta (R L/P):

Producto desarrollado	R L/P =4		Criterio: todos los disolventes orgánicos son VOC				
	Consumo (T)	VOC (%)	VOC pintura (%)	Contenido en C orgánico del VOC (T)			
				Total VOC (T)	60%	70%	
Consumo anual de Laca	1840	11		211,6			
Consumo anual de Pasta	460	2	9,2 (1)	231,6	139 (3)	162 (3)	
Consumo anual disolvente (T)	20	100					
Emisiones (kg C org/h)					24,1 (4)	28,1 (4)	
Emisiones (mg C org/Nm3)					50,7 (5)	59,2 (5)	

Además, aplicando la definición estricta de VOC:

Producto desarrollado	R L/P =4		Criterio: aplicando la definición estricta de VOC				
	Consumo (T)	VOC (%)	VOC pintura (%)	Contenido en C orgánico del VOC (T)			
				Total VOC (T)	60%	70%	
Consumo anual de Laca	1840	8		156			
Consumo anual de Pasta	460	2	6,8 (1)	176	106 (3)	123 (3)	
Consumo anual disolvente (T)	20	100					
Emisiones (kg C org/h)					18,4 (4)	21,4 (4)	
Emisiones (mg C org/Nm3)					38,7 (5)	45,1 (5)	

Finalmente, incluyendo los ahorros de consumos asociados al nuevo producto desarrollado:

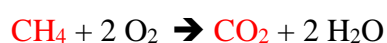
		Criterio: 1.)aplicando la definición estricta de VOC					
		2.) Considerando las reducciones de consumo por: incremento de extracto seco y por la reducción de la densidad de los sólidos					
Producto desarrollado	R L/P =4						
		Contenido en C orgánico del VOC (T)					
		Consumo (T)	VOC (%)	VOC pintura (%)	Total VOC (T)	60%	70%
Consumo anual de Laca		1596	8		136		
Consumo anual de Pasta		399	2	6,8 (1)			
						156	94 (3)
Consumo anual disolvente (T)		20	100		20		109 (3)
Emissiones (kg C org/h)						11,1 (4)	18,9 (4)
Emissiones (mg C org/Nm3)						23,4 (5)	39,8 (5)

ANEXO 5**CÁLCULO DE EMISIONES DE CO₂ A LA ATMÓSFERA**

Los datos disponibles [79]:

- El gas natural contiene $\geq 90\%$ de metano.
- Densidad del metano (20°C) = 0.717 g/cm³.

Además, la reacción de combustión:



Con estos datos se puede realizar un primer cálculo de la cantidad de CO₂ que se evita emitir a la atmósfera debido a la ausencia de proceso de incineración con el nuevo producto.

- 2850 m³/h de gas natural.
- x 90% contenido en metano \rightarrow 2565 m³/h de metano.
- x 0.717 kg/m³ \rightarrow 1840 kg/h de metano.
- / 16 g/mol (Pm metano) \rightarrow 115000 moles/h de metano.
- Que generan 115000 moles/h de dióxido de carbono.
- x 44 g/mol (Pm dióxido de carbono) \rightarrow 5 T/h de dióxido de carbono.
- x 5760 horas de trabajo/año \rightarrow 29000 T de dióxido de carbono.

ANEXO 6

MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD ICI

Se trata de un método de determinación de la viscosidad mediante un viscosímetro de cono-plato. El material sobre el que se va a realizar la medida se coloca entre un cono rotante y un plato estático. En la figura A-1 se muestra un esquema de este tipo de equipos.

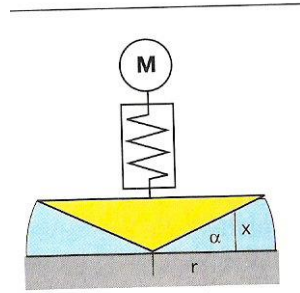


Figura 1. Esquema del viscosímetro cono-plato

El plato estático se puede ajustar a diferentes temperaturas según el modelo del equipo. Las ventajas de este equipo son:

- Necesidad de muestras muy pequeñas
- Alcance rápido de la temperatura de ensayo
- Tiempos de medición muy cortos
- Rapidez y facilidad de limpieza

Además, debido a los reducidos ángulos del cono se pueden alcanzar grandes gradientes de fuerzas de cizalla incluso a bajas revoluciones.

La figura A-2 muestra las magnitudes básicas para el cálculo de la viscosidad por este método.

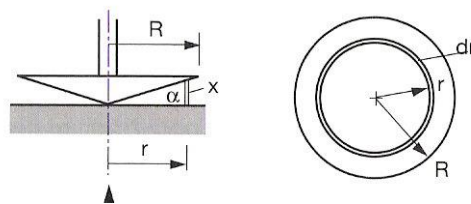


Figura A-2. Magnitudes para el cálculo

De esta manera, el gradiente de cizalla, D , es función de la velocidad angular ωr y de la distancia x , distancia entre el cono y el plato para un radio r , según

$$D = \frac{\omega r}{x} = \frac{\omega}{\tan \alpha} \approx \frac{\omega}{\alpha} = \frac{2\pi * n}{\alpha}$$

Se ha aproximado $\tan \alpha = \alpha$, válido para valores pequeños de α .

Seguidamente se calcula el par de fuerzas o torque (M) resolviendo la ecuación diferencial:

$$dM = \tau * dA * r$$

donde, τ representa la fuerza de cizalla por unidad de superficie, es decir, $\tau = F/A$.

Teniendo en cuenta que

$$dA = 2 * \pi * r * dr$$

se obtiene

$$\tau = \frac{3 * M}{2 * \pi * R^3}$$

Ya que,

$$F = \eta * A \frac{\Delta u}{\Delta x}$$

y dado que $\tau = F/A$ y $\frac{\Delta u}{\Delta x} = D$, se obtiene: $\tau = \eta * D$, obteniéndose la expresión,

$$M = \frac{4 * \pi^2 * R^3}{3 * \alpha} * \eta * n$$

Mediante la utilización de un muelle calibrado y de un geometría dada y fija para un equipo, se mide el valor de M y, a partir de la ecuación anterior, se obtiene el valor de la viscosidad, η .

La denominación de viscosidad “ICI” hace referencia únicamente al fabricante del aparato.

8. REFERENCIAS

- [1] www.sbnprensatecnica.com/pubs/solopintura28, 2011
- [2] **L.R. Le Bras and R.M. Christensen**; Journal of Paint Technology 44, 1972
- [3] US-PS 3947339. 1975
- [4] **M. Bok, R. Halpaap**; F + L 93, 1987
- [5] **H.-J. Streitberger et al.**; *JOCCA* 73, 1990
- [6] **W. Wieczorrek**; Paints and Coatings. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A18. VCH Publishers, New York, 1992
- [7] **Lovell, P.A. y El-Aasser, M.S.**; Emulsion Polimerization and Emulsion Polymers. John Wiley & Sons, Chichester, 1997
- [8] **Kittel**; Lehrbuch der Lacke und Beschichtungsstoffe Band 1,2 und 3. Hirzel Verlag. Leipzig, 1998.
- [9] Paints, Coatings and Solvents«, Second, Completely Revised Edition, Wiley- VCH, Weinheim, New York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, páginas 327 a 373
- [10] **Römpp**; Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Pigmentpräparationen«, página 452
- [11] **Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P.**; Lehrbuch der Lacktechnologie. 2. Auflage. Vincentz, Hannover, 2000
- [12] **Goldschmidt – Streitberger**. Handbook of Coatings Technology. Vincentz Network, Hannover 2003.
- [13] **Domininghaus, H.**; Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften. 6. Auflage. Heidelberg Springer, 2005
- [14] **Müller, B. y Poth, U.**; Lackformulierung und Lackrezeptur. Vincentz Verlag, Hannover 2003
- [15] **Ehrenstein, G.W. ; Pongratz, S.**; Beständigkeit von Kunststoffen. München :Hanser, 2007
- [16] **Streitberger, H.-J.; Kittel, H.**; Anwendung von Lacken und sonstigen Beschichtungen. 2. Aufl. 10 Bände, 2008
- [17] **T. Nabuurs, W.J. Soer, W. van Bavel, J. van der Werf.**; Perfect Layers. European Coatings Conference, Berlin, 2009
- [18] **Sharma, S.K.; Eddy, N.O.**; Green Corrosion Chemistry and Engineering. Opportunities and Challenges, John Wiley & Sons, 2012
- [19] **Houben-Weyl**; Methoden der organischen Chemie, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963

- [20] **J. H. Saunders and K. C. Frisch;** Polyurethanes, Chemistry and Technology aus High Polymers, Vol. XVI, Part 1, Interscience Publishers, a division of John Wiley and Sons, New York, 4th Printing, July, 1967
- [21] **Calbo;** Handbook of Coatings Additives, Marcel Dekker Verlag, N.Y., 1987
- [22] **B. Vollmert;** Grundriss der Makromolekularen Chemie, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, 1988
- [23] **H.G. Elias;** Makromoleküle, Band 1, Hütig und Wepf Verlag, Basel, 1989
- [24] **K. Herrmann;** Polyurethanes Congress, 1991
- [25] **L. Ginesta;** Las Pinturas Epoxi. I.Q., 1992
- [26] **D. Dieterich;** Polyurethanes, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A21. VCH Publishers, New York, 1992
- [27] **Z.W. Wicks, F.N. Jones and S.P Papper;** Organic Coatings Science and Technology, Vol 1. Wiley, New York ,1992
- [28] **G. Oertel.** Polyurethane, Kunststoff – Handbuch, Band 7. Hanser, München 1993
- [29] **M.D. Lechner, K. Gehrtke and E.H. Nordmeier;** Makromolekulare Chemie. Brinkhäuser Verlag, Basel, 1993.
- [30] **M. Aoki, M. Kamiyama, T. Nagata, H. Sakaguchi and R. Ichii;** Polyurethanes World Congress, 1993
- [31] **D.W. Boyd and R.R. Zwack;** Progr. Org. Coat. 27, 1996
- [32] **H. Coyard, P. Deligny and N. Tuck;** Resins for Surface Coatings, Vol.1: Acrylics and Epoxies. Willey-VCH Verlagsges., Weinheim, 2001
- [33] **Goldschmidt España, S.A.;** Tego Journal, 2004
- [34] **Meier-Westhues;** U. Polyurethane - Lacke, Kleb- und Dichtstoffe. Hannover: Vincentz Network, 2007.
- [35] **Eow, J, M. Gandini;** Electrostatic Enhancement of the Coalescence of Water Droplets in Oil: a Review of the Technology, Chem. Eng. J., 2008
- [36] **W. Siefken;** Liebigs Annalen der Chemie, Band 562
- [37] **V.P. Janule;** Characterizing Active Surfactants in Three Dimensions. Pigment & Resin Technology 23, 1994
- [38] **Karsa, D.R. y Davies, W.D.;** Waterborne Coatings and Additives, Royal Society of Chemistry, T.D.S. Ltd, Letchworth, 1995

- [39] **V.P. Janule**; Solving Formulation Problems Using Dynamic Surface Tension and Dynamic CMM Measurements. American Laboratory 29, 1997
- [40] **Johan Bieleman**; Lackadditive, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, in D. Stoye und W. Freitag (Editors)
- [41] **V.P. Janule**; The Dynamics of Surface Tension, European Coatings Journal 24, 2005
- [42] **R. Besold**; Pigmente und Farbstoffe für die Lackindustrie, Expert Verlag, Ehningen, 1988
- [43] **H. Ferch**; Pigmentrusse. Vincentz Verlag, Hannover, 1995
- [44] **D. Distler**; Wässrige Pigmentdispersionen. Wiley – VCH Verlagsges, Weinheim, 1999
- [45] **G. Buxbaum**; Industrial Inorganic Pigments. Wiley – VCH Verlagges, Weinheim, 1999
- [46] **P.A. Wesseling, W.J. Settineri and E.H. Wagener**; Studies in Cathodic Deposition. American Chemical Society 31, 1971
- [47] **Z. Kovac – Kalko**; Electrodeposition of Coatings. American Chemical Society, 1973
- [48] **W. Machu**; Elektrottauchlackierung. VCH-Verlag, Weinheim, 1974
- [49] **H. Vadino**; Some Examples of Electrophoretic Coating Deposition. J. Oil Col. Assoc. 59, 1976
- [50] **D. Anderson, E. Murphy and J. Tucci**; Cathode Reactions and Metal Dissolution in Cathodic Electrodeposition. Journal of Coatings Technology 646, 1978
- [51] **F. Loop**; Cathodic Electrodeposition for Automotive Coatings, World Surface Coatings Abstracts, 1978
- [52] **W. Machu**; Handbook of Electropainting Technology. Electrochemical Publishers Ltd., 1978
- [53] **F. Loop**; Development of Automotive Cathodic Electrodeposition. Chemical Coatings Conference II, 1978
- [54] **P.E. Pierce**; The Physical Chemistry of the Cathodic Electrodeposicion Process. 58th Annual Meeting of the Federation of Societies for Coatings Technology. Atlanta, 1980
- [55] **H. Spoor, H.U. Schenk**; Über den Mechanismus Kathodischer Elektrottauchlackierung, Conferencia en GDCh Pinturas y Pigmentos Bremen, 1981
- [56] **U. Heimann, T. Dirking, H.-J. Streitberger**; Numerische Berechnung des Umgriffverhaltens von Elektrottauchlacken. Proceedings Surtec, Berlin 1985
- [57] **U. Strauss, H.J. Streitberger, K. Zwernemann**; Die Kathodische Elektrottauchlackierung in der Praxis. F + L 87, 1987

- [58] **Svejda, P.**; Prozesse und Applikationsverfahren in der industriellen Lackiertechnik. Hannover: Vincentz (Moderne Lackiertechnik), 2003
- [59] **Hamann, C. H.; Vielstich, W.**; Elektrochemie. 3. Nachdr. Weinheim: Wiley- VCH, 2004
- [60] Technical Brief 2011. Vol 2. Particle Science.
- [61] **O. Lückert**; Prüftechnik bei Lackherstellung und Lackverarbeitung. Vincentz Verlag, Hannover, 1992.
- [62] **H.-J. Streitberger, U. Strauss, K. Arlt**; Proceedings Surtec 1981. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1981
- [63] RD117/2003.
- [64] Ley 16/2002, de 1 de julio, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación; Ley 22/2011, de 28 de Julio, de residuos y suelos contaminados.
- [65] EP 0324950 A1. 1988; EP 0324951 A1. 1988
- [66] EP 0352671 A2, 1989
- [67] C 1337561, 1995
- [68] EP 0784065 A2, 1996
- [69] EP 0560190 B1, 2000
- [70] US 6328873, 2001
- [71] US 6274649 B1
- [72] US 20050065243 A1, 2005
- [73] EP 1510558 B1, 2006
- [74] US 20060280949 A1, 2006
- [75] US 20080102214 A1, 2008
- [76] RU2009129413A, 2011
- [77] US2012024703 A1, 2012
- [78] CN 105038516 A, 2015

- [79] WO2016045842, 2015
- [80] CA 2092799 C, 2000
- [81] CN 101998980 A, 2011
- [82] US 20110005937 A1, 2011
- [83] JP 2015-22740, 2015
- [84] US 5759372 A, 1998
- [85] US 6288176 B1, 2001
- [86] US 7297749 B2, 2004)
- [87] US 7300963 B2, 2007)
- [88] DE 102008061329 A1, /2010
- [89] WO 2016045842 A1, 2016
- [90] CN 105378009 A, 2016
- [91] CN 105339449 A, 2016
- [92] EP 0366947 A1, 1989
- [93] US 6235812 B1, 2001
- [94] US 6398944 B1, 2002
- [95] US 20020082361 A1, 2002
- [96] WO2003074617 A1, 2003
- [97] US 6951602 B1, 2005
- [98] EP 1333940 B1, 2005
- [99] US 20060229419 A1, 2005
- [100] US 20070235318 A1, 2007

- [101] US 20070089996 A1, 2007
- [102] US 20110266155 A1, 2011
- [103] CN 101998980 A, 2011
- [104] US 20110100824 A1, 2011
- [105] US 20110048948 A1, 2011
- [106] WO 2014074234 A1, 2014
- [107] WO 2016130656 A1, 2016
- [108] Norma ASTM B 2794, *Ensayo de impacto/golpeo*.
- [109] Norma ASTM D-4287, *Determinación de la viscosidad ICI*.
- [110] Norma BASF AU-Z-0200, *Evaluación de la sedimentación o separación de fases*.
- [111] Norma BASF CT-A-0400, *Determinación del contenido en cenizas*.
- [112] Norma BASF CT-A-4900, ***Residuo de filtración***
- [113] Norma BASF CT-A-5300, *Evaluación de la estabilidad*.
- [114] Norma BASF CT-B-2600, *Evaluación “Efecto – L”*.
- [115] Norma BASF CT-B-2800, *Determinación de la resistencia a la MIBK*.
- [116] Norma BASF CT-B-4400, *Evaluación presencia de cráteres*.
- [117] Norma BASF GE-Z-1602, *Determinación del peso equivalente epoxi (EEW)*
- [118] Norma BASF GE-Z-2800, *Determinación de la distribución del tamaño de partícula mediante GPC*.
- [119] Norma BASF GE-Z-4000, *Determinación del poder cubriente*.
- [120] Norma BASF ME-A-0251, *Evaluación de la redisolución*.
- [121] Norma BASF ME-B-0081-A, *Determinación de la pérdida en horno*.
- [122] Norma BASF ME-B-0102, *Evaluación del aspecto superficial*.

- [123] DIN 5323; www.cie.co.at/index_ie.html
- [124] Norma DIN 50021, *Ensayo de resistencia a la niebla salina*.
- [125] Norma DIN 53208, *Determinación de la conductividad*.
- [126] Norma DIN 53219, *Determinación de la densidad de película seca*.
- [127] Norma DIN 55996-1, *Ensayo de gravillonado*
- [128] Norma DIN EN ISO 976, *Determinación del pH*.
- [129] Norma DIN EN ISO 1250, *Ensayo embutición Erichsen*.
- [130] Norma DIN EN ISO 1524, *Determinación de la finura de molienda*
- [131] Norma DIN EN ISO 4287, *Determinación de la rugosidad superficial*
- [132] Norma DIN EN ISO 2409, *Adherencia mediante corte en rejilla*.
- [133] Norma DIN EN ISO 2811-1, *Determinación del peso específico*
- [134] Norma DIN EN ISO 2813, *Deteminación del grado de brillo*
- [135] Norma DIN EN ISO 3251, *Determinación del contenido en sólidos*.
- [136] Norma ISO 2178, *Determinación del espesor de película*.
- [137] Norma PV-1210, *Ensayo de ciclos climáticos VW*.
- [138] Departamento de Compras BASF Coatings S.A., Enero 2011.
- [139] HS (Hoja de Seguridad) y FT (Ficha Técnica) de BASF, Departamento QSHE (Quality, Safety, Health and Enviroment).
- [140] Departamento de Ingeniería BASF Coatings S.A., Enero 2011.
- [141] **S.E. Orchard**; Kantenflucht. Appl. Sci. Res., Sect. A, 11, S 451, 1962

